



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Übersetzung der
europäischen Patentschrift**

⑨⑦ **EP 0 690 484 B 1**

⑩ **DE 695 11 639 T 2**

⑤① Int. Cl.⁷: **H 01 L 21/306**
H 01 L 21/311
H 01 L 21/66

DE 695 11 639 T 2

- ②① Deutsches Aktenzeichen: 695 11 639.8
⑨⑥ Europäisches Aktenzeichen: 95 110 253.2
⑨⑥ Europäischer Anmeldetag: 30. 6. 1995
⑨⑦ Erstveröffentlichung durch das EPA: 3. 1. 1996
⑨⑦ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 25. 8. 1999
④⑦ Veröffentlichungstag im Patentblatt: 13. 1. 2000

- ③⑩ Unionspriorität:
17164894 30. 06. 1994 JP
- ⑦③ Patentinhaber:
Kabushiki Kaisha Toshiba, Kawasaki, Kanagawa, JP
- ⑦④ Vertreter:
HOFFMANN EITLE, 81925 München
- ⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

- ⑦② Erfinder:
Kageyama, Mokuji, Yokohama-shi, Kanagawa-ken,
JP; Miyashita, Moriya, Yokohama-shi,
Kanagawa-ken, JP

- ⑤④ Verfahren zur Herstellung einer Halbleitervorrichtung und Verarbeitungs-Analyse- und Herstellungsverfahren für deren Substrat

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 695 11 639 T 2

15.09.99

15. Sep. 1999

EP 95 110 253.2

64 886 q4/st

GEBIET DER ERFINDUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen einer Halbleitervorrichtung und Verfahren zum Verarbeiten eines Halbleitersubstrats.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

(Erster Stand der Technik)

Beim Herstellen einer Halbleitervorrichtung ist allgemein eine Mikrominiaturisierungsverarbeitung einer der wichtigen Schritte. Bei diesem Schritt können beliebige erwünschte Charakteristiken der Halbleitervorrichtung erzielt werden, indem Elemente elektrisch voneinander isoliert werden. Aus diesem Zweck wurden im Stand der Technik die Vorrichtungselemente elektrisch isoliert, in Übereinstimmung mit einem lokalen Substratoxidationsverfahren, das als LOCOS- (lokalisierte Oxidation von Silizium) Verfahren bezeichnet wird. Bei diesem LOCOS-Verfahren, wie in Fig. 4 gezeigt, wird lokal ein dicker Oxidfilm (Feldoxidfilm) 14 auf Grundlage einer Wasserstoffverbrennungsoxidation gebildet, so daß die Elemente voneinander elektrisch isoliert werden können.

Genauer gesagt wird, wie in Fig. 4(A) gezeigt, ein Pad-Oxidfilm 12 auf einem Si-Substrat 11 ausgebildet. Weiter wird

ein Nitridfilm 13 als eine Maske gegen eine Oxidation in einem Bereich ausgebildet, der einem vorbestimmten Elementausbildungsbereich auf dem Pad-Oxidfilm 12 entspricht.

Danach wird, wie in Fig. 4(B) gezeigt, lokal ein Oxidfilm 14 auf Grundlage einer Wasserstoffverbrennungsoxidation ausgebildet.

Nachfolgend, wie in Fig. 4(C) gezeigt, werden der Nitridfilm 13 und der dünne Oxidfilm (Pad-Oxidfilm) 12 in ihrem Mittenbereich geätzt.

Danach wird, wie in Fig. 4(D) gezeigt, das gesamte Substrat wiederum oxidiert, um einen Feldoxidfilm 14A und 14B zwischen beiden dicken Abschnitten des Oxidfilms 14 auszubilden.

Wie es sich aus der obigen Beschreibung ergibt, kann ein Elementbereich ausgebildet werden, der durch den dicken Feldoxidfilm 14 umgeben wird. Auf den somit ausgebildeten Elementbereichen sind verschiedene MOS-Transistoren und MOS-Kondensatoren auszubilden. Mit dem Fortschreiten einer höheren Integration und Mikrominiaturisierung der Vorrichtungen haben sich jedoch, da die elektrischen Charakteristiken, die für die Vorrichtungen gefordert werden, immer schwieriger wurden, sich verschiedene Probleme mit dem LOCOS-Verfahren ergeben. Eines der Probleme ist der sogenannte Vogelschnabel. Der Vogelschnabel bedeutet hier, daß sich ein vogelschnabelähnlicher Oxidfilmabschnitt 12A so erstreckt, daß er dem Elementbereich gegenüberliegt, wenn, wie in Fig. 4(B) gezeigt, im Querschnitt betrachtet. Dieser Vogelschnabel wird ausgebildet, weil Sauerstoff unter den Nitridfilm 13 eindringt, der als eine Oxidationsmaske verwendet wird, wenn der Feldoxidfilm in Übereinstimmung mit dem LOCOS-Verfahren selektiv oxidiert wird. Daher muß, bevor der Gateoxidfilm 14A ausgebildet wird, der Vogelschnabel (der

relativ dünne Oxidfilm 12A, der auf dem Elementbereich ausgebildet ist) vollständig weggeätzt werden. In diesem Vorätzvorgang wird daher eine ausreichende Ätzverarbeitungszeit im Hinblick auf einen Bereich festgelegt, um den Oxidfilm 12A vollständig zu entfernen. In diesem Fall werden jedoch, da der Feldoxidfilm 14 unvermeidlich etwas weggeätzt wird, so wie dies in Fig. 4(C) gezeigt ist, Ecken 11A an jedem Endabschnitt des Elementbereichs ausgebildet, was zur Folge hat, daß sich die Planarisierung des Elementbereichs verschlechtert. Demzufolge wird, da die Oxidationsgeschwindigkeit langsamer an den Eckenabschnitten ist als die Oxidationsgeschwindigkeit an anderen Abschnitten, wenn der Gateoxidfilm 14A unter diesen Bedingungen ausgebildet wird, der Oxidfilm 14 lokal ausgedünnt (als Dünnen bezeichnet), so daß der dünne Abschnitt 14B ausgebildet wird. Folglich besteht ein Problem darin, daß der Oxidfilm ausgehend von diesem ausgedünnten Gateoxidfilm 14A leicht durchbricht.

(Zweiter Stand der Technik)

Eine Anzahl von Verfahren zum Verarbeiten eines Halbleiterwafers unter Verwendung von ultravioletten Strahlen wurden soweit vorgeschlagen. Diese Verfahren betreffen vor allem das Ozonoxidationsverfahren, wobei Ozon oder Aktivsauerstoff aus Sauerstoff in Wasser oder Luft unter Verwendung von ultravioletten Strahlen gebildet wird, um organische Substanzen von der Oberfläche des Halbleiterwafers durch eine starke Oxidationsswirkung des gebildeten Ozons zu entfernen.

Als ein sich vom Ozonoxidationsverfahren unterscheidendes Verfahren, das ultraviolette Strahlen verwendet, ist soweit ein Trockenwaschverfahren bekannt, wie beispielsweise Radikalisierung von unterschiedlichen reaktiven Gasen. Im

Falle eines Naßwaschens wurde andererseits über das oben erwähnte Ozonoxidation hinaus nur allgemein auf das Entfernen von anorganischen Substanzen Bezug genommen.

Weiter sind vom Standpunkt eines Halbleiterwaferwaschens die wichtigen Parameter eine Metallkontaminierung und Partikel, die auf der Oberfläche des Wafers anhaften. Da der Halbleiterwafer nicht in größerem Umfang durch die Außenwelt verunreinigt ist, ist beim normalen Vorgehen das Entfernen von organischen Substanzen lediglich auf das Entfernen eines Resists beschränkt. Als eine Folge wurde oft Naßwaschen verwendet. Im Falle eines alkalischen Waschens ist es möglich, Partikel effektiv zu entfernen, da die Oberfläche des Halbleiterwafers geätzt werden kann. Bei diesem Verfahren bestehen jedoch einige Probleme darin, daß schwer verhindert werden kann, daß Metall durch die Waferoberfläche absorbiert wird, oder daß die Waferoberflächenrauheit verschlechtert wird. Im Gegensatz dazu kann im Falle eines sauren Waschens, obwohl eine Metallkontaminierung effektiv entfernt werden kann, Partikel nicht effektiv entfernt werden, da die Oberfläche des Halbleiterwafers nicht geätzt werden kann. Als eine Folge wurden das alkalische und saure Waschen im Stand der Technik oft in Kombination verwendet. Ein solches Waschverfahren ist jedoch nicht optimal.

Auf der anderen Seite wurden bisher als Metallverunreinigungsanalyseverfahren des Halbleiterwafers sowohl bei der Oberflächenanalyse als auch Massenanalyse unterschiedliche hochsensitive Methoden entwickelt. Im Falle der Oberflächenanalyse sind insbesondere z.B. TRXRF (Totalreflektions-Röntgenstrahlungsfluoreszenzspektroskopie) oder VPD (Dampfphasen-Dekompositionsverfahren) und/oder AAS (Atomabsorptionsspektroskopie) (z.B. Dampfphasen-Spaltungs-Atomabsorptionsspektroskopie) für die hochsensitive Analyse effektiv. Weiter wurden im Fall der Massenanalyse Verfahren

verwendet, wie z.B. daß: die Oberfläche eines Halbleitersubstrats durch Verwendung einer Mischflüssigkeit (Fluorwasserstoff (Flußsäure)- und Salpetersäure) aus Fluorwasserstoffsäure (Flußsäure) und Salpetersäure geätzt wird, und daß weiter die erwärmte und konzentrierte Ätzflüssigkeit in Übereinstimmung mit dem AAS-Verfahren oder ähnlichem so analysiert wird, daß: ein Stück des Halbleiterwafers durch eine volle Fluorwasserstoff- und Salpetersäurelösung aufgelöst wird, und der aufgelöste Wafer in Übereinstimmung mit dem AAS (flammenlose Atomabsorptionsspektroskopie) von ICP (induktionsgekoppeltes Plasma) und/oder MS (Massenspektroskopie) (d.h. induktionsgekoppelte Plasmamassenspektroskopie) analysiert wird.

In der Praxis ist aufgrund des thermischen Vorgangs unmittelbar vor der Analyse die Verteilung von metallischen Verunreinigungen im Halbleiterwafer jedoch höchst unterschiedlich. Zusätzlich besteht in vielen Fällen die Tendenz, daß die metallischen Verunreinigungen hauptsächlich in der äußersten Oberfläche auftreten und graduell in Richtung auf das Massenzentrum hin abnehmen. Aufgrund der Umstände sind metallische Verunreinigungen eingeschlossen und an den Kristalldefekten in der Nähe des Massenzentrums abgelagert, so daß die Verteilung von metallischen Verunreinigungen in Tiefenrichtung höchst unterschiedlich ist. Mit anderen Worten, um die Verteilung der metallischen Verunreinigungen im Halbleiterwafer festzustellen, ist es wichtig, das Ätzmittel zu analysieren, das für ein Ätzen der Halbleiteroberfläche verwendet wird. Auf der anderen Seite ist allgemein eine Säure in relativ hoher Konzentration erforderlich, um die Oberfläche des Halbleiterwafers zu analysieren, da der Halbleiterwafer unter Verwendung eines Ätzmittels auf Grundlage von Fluorwasserstoff-Salpetersäure geätzt wird. Weiter, da die Reaktionsfähigkeit des Ätzmittels

hoch ist, startet die Reaktion unmittelbar, nachdem das Ätzmittel mit dem Halbleiterwafer in Kontakt gekommen ist. Als eine Folge wird das Ätzen nicht gleichmäßig bewirkt, und zusätzlich sind hochreine Chemikalien essentiell erforderlich. Insbesondere, wenn die äußerste Schicht von ungefähr 10 nm zu analysieren ist, ist der analysierte Wert in hohem Ausmaße dem Einfluß der Verunreinigung der Chemikalien und der Gleichmäßigkeit des Ätzens unterworfen.

(Dritter Stand der Technik)

Der monokristalline Wafer, der für Halbleitersubstrate vom MOS-Typ verwendet wird, wird gebildet, indem zuerst polykristallines Silizium in einem Schmelztiegel geschmolzen wird, ein monokristalliner Block gemäß einem Ziehverfahren hergestellt wird, als CZ- (Czochralski) Verfahren bezeichnet, und weiter, indem der Block in einen Wafer geschnitten wird. Das als Rohmaterial verwendete, polykristalline Silizium wird gebildet, indem Quarzit in festes Silizium reduziert wird, und indem weiter das feste Silizium in einigen Stufen verfeinert wird. Das gebildete polykristalline Silizium wird in einem Quarzschmelztiegel als Rohmaterial geschmolzen, um monokristallines Silizium zu ziehen. Bevor es in den Quarzschmelztiegel gebracht wird, wird die Oberfläche des polykristallinen Siliziums durch eine Mischlösung aus Säure und Salpetersäure um ungefähr 1 bis 5 μm geätzt, um Verunreinigungen von der Oberfläche des polykristallinen Siliziums zu entfernen.

Die Reinheit des für das Verfahren des Standes der Technik verwendeten polykristallinen Siliziums ist sehr hoch. Allgemein enthält der durch Verwendung des hochreinen polykristallinen Siliziums gebildete Siliziumwafer jedoch genug metallische Verunreinigungen, um die Vorrichtungscharakteristiken zu verschlechtern. Als eine

Folge der Analyse der durch ein Auflösen des Siliziumwafers durch eine Mischlösung aus Säure und Salpetersäure erhaltenen Flüssigkeit mit der flammenlosen Atomspektroskopie war bekannt, daß Fe mit 10^{10} Atom/cm³ und Al mit 10^{11} Atomen/cm³ vorliegt. Wie bereits ausgeführt, obwohl die Verunreinigungen auf der Oberfläche des polykristallinen Siliziums entfernt werden können, können die in dem polykristallinen Silizium enthaltenen metallischen Verunreinigungen in der Praxis nicht entfernt werden.

Wie oben beschrieben, besteht beim Verfahren des Standes der Technik, da ein dünner Abschnitt im Gateoxidfilm vorhanden ist, ein Problem darin, daß der Gateoxidfilm ausgehend von diesem dünnen Abschnitt leicht durchbricht. Zusätzlich bestehen andere Probleme darin, daß es schwierig ist, den Halbleiterwafer zu waschen und weiter die metallischen Verunreinigungen des Halbleiterwafers zu analysieren. Weiter, obwohl die Verunreinigungen an der Oberfläche des polykristallinen Siliziums entfernt werden können, besteht ein Problem darin, daß es schwierig ist, die metallischen Verunreinigungen im polykristallinen Silizium zu entfernen.

Die US-A-5,234,540 beschreibt einen Vorgang zum Ätzen von Oxidfilmen auf einem Halbleiter und anderen Substraten. Wasserfreies Wasserstoff-Fluorid- (AHF) Gas oder andere halogenenthaltene Gase und Alkoholdampf, durch ein inertes Gas geführt, wie beispielsweise Stickstoff, werden über zu ätzende Oxide geführt. Die UV-Bestrahlung leuchtet durch ein Fenster und trifft auf die Oxide auf, während die Gase strömen.

Weiter beschreibt die EP 0 438 727 A2 ein Verfahren zum Verarbeiten von Halbleiteroberflächen unter Verwendung von wäßrigen Lösungen, einschließlich organischen Zusammensetzungen, und unter Verwendung von Säuren, die das

Halbleitermaterial nicht oxidieren. Nach einem Verarbeiten des Halbleitermaterials unter Verwendung der wäßrigen Lösung kann ein Nachverarbeiten mit UV-Strahlung angewandt werden.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung zu verhindern, daß die Filmdicke des Gateoxidfilms (gebildet, nachdem der Feldoxidfilm gebildet wurde) am Halbleitersubstrat (Wafer) vermindert wird, während verhindert wird, daß dessen Oberfläche durch Metall verunreinigt wird und die Oberflächenrauheit verschlechtert wird, und die metallischen Verunreinigungen innerhalb des Wafers zu reduzieren.

Diese Aufgabe der Erfindung wird durch die Merkmale des Anspruchs 1 gelöst.

Ein Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung stellt ein Verfahren zum Verarbeiten eines Halbleitersubstrats bereit, welches umfaßt: Ein Aussetzen eines Halbleiterwafers einer sauren wäßrigen Lösung in einem ersten Schritt; und Beleuchten von ultravioletten Strahlen auf den der sauren wäßrigen Lösung ausgesetzten Halbleiterwafer in einem zweiten Schritt, um den Halbleiterwafer zu ätzen.

In einem weiteren Gesichtspunkt stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Verarbeiten eines Halbleitersubstrats bereit, welches umfaßt: Einbringen eines Wafers (51) in eine Kammer und Austauschen eines Gases in der Kammer mit Argongas in einem ersten Schritt; Entfernen eines auf dem Wafer (51) ausgebildeten natürlichen Oxidfilms in einem zweiten Schritt; und Anwenden einer wäßrigen Salzsäurelösung auf einer Oberfläche des Wafers (51) unter Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen zum Ätzen in einem dritten Schritt.

Weiter stellt ein weiterer Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zum Verarbeiten eines Halbleitersubstrats bereit, welches umfaßt: Einbringen eines Wafers (51) in eine Kammer und Austauschen eines Gases in der Kammer mit Argongas in einem ersten Schritt; und Anwenden einer wäßrigen Fluorwasserstofflösung an einer Oberfläche des Wafers (51) unter Beleuchtung mit ultravioletten Strahlen zum Ätzen des Wafers (51) in einem zweiten Schritt.

Da das Halbleitersubstrat während der Beleuchtung des Halbleitersubstrats mit ultravioletten Strahlen und bei Kontakt mit einer F-haltigen wäßrigen Lösung geätzt wird, kann der Oxidfilm und das Halbleitersubstrat in einer entsprechenden Geschwindigkeit gleichzeitig mit hervorragender Steuerbarkeit geätzt werden, ohne die Planarität des Substrats zu verschlechtern.

Weiter, da der Halbleiterwafer während der Beleuchtung des Halbleiterwafers mit ultravioletten Strahlen unter Aussetzung in einer sauren wäßrigen Lösung geätzt wird, ist es möglich, metallische Verunreinigung und an der Waferoberfläche anhaftende Partikel zu entfernen, ohne die Oberflächenrauheit zu verschlechtern. Weiter, da die in der für das Ätzen verwendeten sauren wäßrigen Lösung aufgelösten Elemente analysiert werden, ist es möglich, die Verunreinigungselemente in der äußersten Schicht des Halbleiterwafers mit höchster Präzision zu analysieren.

Darüber hinaus, da die Elektronen im in dem polykristallinen Silizium enthaltenen Metall für eine Rekombination an Löcher geliefert werden, die durch eine Beleuchtung mit ultravioletten Strahlen auf den Halbleiterwafer erzeugt werden, und weiter, da die Elektronen als Ionen in die wäßrige Lösung ausfließen, ist es möglich, die metallischen

Verunreinigungen im monokristallinen Siliziumwafer im Vergleich zum Stand der Technik zu vermindern.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

Fig. 1 zeigt einen Längsquerschnitt einer Vorrichtung;

Fig. 2(A) bis 2(D) zeigen Querschnitte, die ein Erläutern des Vorgangs zum Bilden des Feldoxidfilms gemäß einem Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung unterstützen;

Fig. 3(A) und 3(B) zeigen Vergleichspläne statistischer Durchbruchpositionen des Oxidfilms, erhalten nach einer Isolationsdurchbruchmessung eines MOS-Kondensators, wobei (A) den Fall des Standes der Technik und (B) den Fall gemäß einem Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung zeigt;

Fig. 4(A) bis 4(D) zeigen Querschnitte, um das Verfahren des Standes der Technik zum Bilden des Feldoxidfilms zu erläutern;

Fig. 5 zeigt ein Flußdiagramm, um einen Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung zu erläutern;

Fig. 6 zeigt einen Längsquerschnitt einer Vorrichtung, die gemäß einem Gesichtspunkt gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet wird;

Fig. 7 zeigt eine grafische Darstellung der Rauheit (Ra) mit Bezug auf die Verarbeitungszeit von ultravioletten Strahlen gemäß einem Gesichtspunkt gemäß der vorliegenden Erfindung;

- Fig. 8 zeigt eine grafische Darstellung der Ätztiefe und der Rauheit (Ra) mit Bezug auf die HF-Konzentration;
- Fig. 9 zeigt ein ProBABfolgediagramm einer ersten Verarbeitung (Waferverarbeitung) gemäß einem Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung;
- Fig. 10 zeigt einen Längsquerschnitt eines ersten Beispiels einer Vorrichtung, die gemäß einem Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung verwendet wird;
- Fig. 11 zeigt einen Längsquerschnitt eines zweiten Beispiels einer Vorrichtung, die gemäß dem zweiten Gesichtspunkt (Waferanalyse) gemäß einem Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung verwendet wird;
- Fig. 12 zeigt ein Abfolgediagramm, das eine zweite Verarbeitung (Waferanalyse) gemäß einem Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung zeigt;
- Fig. 13 zeigt eine erste grafische Darstellung von Werten, die die Änderung der Ätztiefe mit Bezug auf die Verarbeitungszeit mit ultravioletten Strahlen zeigt, wenn 35% HCL angewendet wird;
- Fig. 14 zeigt eine zweite grafische Darstellung von Werten, die die Veränderung einer Ätztiefe mit Bezug auf die Verarbeitungszeit mit ultravioletten Strahlen zeigt, wenn 35% HCL angewendet wird;
- Fig. 15(A) und 15(B) zeigen grafische Darstellungen der Oberflächenrauheitmessergebnisse der in Fig. 13

gezeigten Probe, erhalten durch ein AFM (atomic force microscope);

- Fig. 16 zeigt eine Mikroskopfotografie der Oberfläche eines unter Verwendung des AFM erhaltenen Wertes, der erhalten werden kann, indem die erfaßten elektrischen Signale auf die gleiche Weise wie bei einem Elektronenmikroskop in ein Bild umgewandelt werden, und wobei die Rauheit eines in O₂-verarbeiteten Wafers anstelle einer grafischen Darstellung gezeigt wird;
- Fig. 17 zeigt eine grafische Darstellung der Partikelentfernungs-Fähigkeit;
- Fig. 18 zeigt eine grafische Darstellung der Vergleichsergebnisse einer Analyse der Oberflächenschichten zwischen dem Verfahren gemäß dem Stand der Technik und der vorliegenden Erfindung;
- Fig. 19 zeigt einen Teilquerschnitt eines Beispiels der Vorrichtung, die gemäß einem Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung verwendet wird; und
- Fig. 20 zeigt einen teilweisen Querschnitt eines weiteren Beispiels der Vorrichtung, die gemäß einem Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung verwendet wird.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER AUSFÜHRUNGSBEISPIELE

Das Wesentliche eines Gesichtspunkts der vorliegenden Erfindung kann wie folgt zusammengefaßt werden: Beim Vorgang des Ätzens des bereits vorhandenen Oxidfilms im

Elementbereich (nach dem Vorgang eines Bildens des Feldoxidfilms in Übereinstimmung mit dem LOCO-Verfahren, um den Elementbereich abzutrennen, jedoch vor dem Vorgang des Bildens des Gateoxidfilms) wird das Ausdünnen des Gateoxidfilms verhindert, indem eine F-haltige wäßrige Lösung auf das Substrat aufgebracht wird, oder indem das Substrat dort hineingetaucht wird, und weiter, indem ultraviolette Strahlen auf das Substrat unter den oben erwähnten Bedingungen ausgesendet werden.

Ein erstes Verfahren des ersten Gesichtspunktes der vorliegenden Erfindung wird unterhalb mit Bezug auf die Fig. 1 bis 3 beschrieben.

Fig. 1 zeigt eine Seitenansicht einer Vorrichtung zum Verarbeiten von ultravioletten Strahlen, die für die vorliegende Erfindung verwendet wird. Diese Vorrichtung umfaßt eine Substrattragestufe 5 zum Halten eines Si-Substrats 1, auf dessen Oberfläche eine wäßrige Lösung 2 aufgebracht wird. An einer Position gegenüberliegend dem Si-Substrat 1 ist, durch eine Saphirlampenabdeckung 3, eine Lampe 4 für ultraviolette Strahlen bereitgestellt.

Durch Verwendung dieser Verarbeitungsvorrichtung für ultraviolette Strahlen wurde ein MOS-Kondensator in Übereinstimmung mit dem Prozeß hergestellt, wie er in den Fig. 2(A) bis 2(D) gezeigt ist, wobei diese die gleichen sind, wie die in den Fig. 4(A) bis 4(D) gezeigten, mit Ausnahme des durch Fig. 4(C) gezeigten Prozesses. D.h. das durch den in Fig. 2(B) gezeigten Schritt erhaltene Si-Substrat 1 wird durch den in Fig. 2(C) gezeigten Schritt verarbeitet, unter Verwendung der in Fig. 1 gezeigten Vorrichtung, so daß das Si-Substrat, wie in Fig. 2(D) gezeigt, erhalten werden kann. Genauer gesagt, werden beim Si-Substrat 1, wie in Fig. 2(B) gezeigt, zwei dicke

Feldoxidfilmabschnitte 14 auf beiden Seiten des Elementbereichs ausgebildet, und weiter wird ein dünner Pad-Oxidfilm 12 zwischen den zwei dicken Feldoxidfilmabschnitten 14 ausgebildet. Das Si-Substrat 1, wie in Fig. 2(B) gezeigt, wird verarbeitet, um die äußersten Oberflächenbereiche des Feldoxidfilms 14 und den Padoxidfilm 12 zu entfernen, mit dem Ergebnis, daß das wie in Fig. 2(C) verarbeitete Substrat 1 erhalten werden kann. Detaillierter gesagt, wird der in Fig. 2(C) gezeigte Prozeß wie folgt bewirkt: Zuerst wird das Substrat 1 auf die Vorrichtung gelegt, wie in Fig. 1 gezeigt, und dann wird die Vorrichtung innerhalb einer Sauerstoffatmosphäre gehalten. Danach wird das Substrat 1 mit ultravioletten Strahlen beleuchtet, und weiter wird 0,05%-HF (wäßrige fluorwasserstoffsäure Lösung (wäßrige Flußsäurelösung)) 2 auf das Substrat 1 aufgebracht. Die 0,05%-HF 2 wird durch Oberflächenspannung mit einer Dicke von ungefähr 2 bis 4 mm gleichmäßig auf der Oberfläche des Substrats 1 aufgebracht. Unter diesen Bedingungen wird das Substrat 1 ungefähr für 10 Minuten gehalten, mit dem Ergebnis, daß der Padoxidfilm 11 und der Feldoxidfilm 14 beide durch diese 0,05%-HF 2 geätzt werden. In diesem Fall, nachdem der Padoxidfilm 12 vollständig weggeätzt worden ist, wird das freigelegte Si-Substrat 1 (unter dem Padoxidfilm 12) mit ungefähr der gleichen Ätzgeschwindigkeit wie der des Oxidfilms geätzt, aufgrund des synergetischen Effekts von der 0,05%-HF 2 und den ultravioletten Strahlen.

Nach dem oben erwähnten Verarbeiten wird das Si-Substrat 1 innerhalb der gleichen Vorrichtung gewaschen und dann heraustransportiert. Beim wie oben beschrieben hergestellten Si-Substrat 1 gibt es an der Schnittstelle zwischen dem Feldoxidfilm 14 und der Oberfläche des freigelegten Si-Substrates 1 keine Eckenabschnitte 11A, wie in Fig. 4(C) gezeigt; d.h. das Substrat 1 wird in die flache Form gebracht, wie in Fig. 4(C) gezeigt. Als eine Folge wird

danach, da keine Eckenabschnitte 11A vorhanden sind, auch dann, wenn der Gateoxidfilm 14C ausgebildet wird, der Oxidfilm 14C nicht wie in Fig. 4(D) gezeigt ausgedünnt werden.

Die Isolationsdurchbruchpositionen des Gateoxidfilms des MOS-Kondensators, der wie oben hergestellt ist, wurden gemessen, und mit denen des in Übereinstimmung mit dem Verfahren des Standes der Technik hergestellten MOS-Kondensators verglichen.

Die Fig. 3(A) und 3(B) zeigen die gemessenen Ergebnisse, wobei (A) die Isolationsdurchbruchpositionen des MOS-Kondensators des Standes der Technik darstellen und (B) die gleichen Positionen des MOS-Kondensators gemäß der Erfindung darstellen. Im Falle des MOS-Kondensators (A) des Standes der Technik konzentrieren sich die Durchbruchpositionen des Oxidfilms an den Kantenabschnitten des Oxidfilms, wie durch die Markierungen X gezeigt. Auf der anderen Seite verteilen sich die Durchbruchpositionen des Oxidfilms des erfindungsgemäßen MOS-Kondensators (B) im wesentlichen gleichmäßig über die gesamte Oberfläche des Oxidfilms, wie ebenfalls durch Markierungen (X) gezeigt. Weiter war die Durchbruchspannung, bei der ein Durchbruch auftritt, des erfindungsgemäßen MOS-Kondensators höher als bei dem MOS-Kondensator des Standes der Technik. Dies kann daher herrühren, daß die ausgedünnten Abschnitte (die anderenfalls beim Verfahren des Standes der Technik erzeugt würden) in den Kantenabschnitten des erfindungsgemäßen Gateoxidfilms nicht erzeugt werden. Weiter rührte dies daher, daß, wenn das Substrat unter Verwendung der wäßrigen HF-Lösung in Kombination mit den ultravioletten Strahlen geätzt wird, da die Ätzgeschwindigkeit des Oxidfilms ungefähr mit der des Si-Substrats ausgeglichen werden kann, die Selektionsrate von

beiden (Oxidfilm und Silizium) durch Ätzen in diesem Ausmaß reduziert werden kann.

Weiter wurde beim Verarbeiten mit der oben erwähnten Vorrichtung eine Niederdruck-Quecksilber-Bogenlampe mit einer Leistung von 80 mW/cm^2 als Lampe für ultraviolette Strahlen 4 verwendet. Die Lampe 4 wurde 2 cm entfernt vom Si-Substrat 1 angeordnet. Der Grund dafür, daß die Atmosphäre innerhalb der Vorrichtung mit Sauerstoff ausgetauscht wurde ist der folgende: Wenn die Planarisierungsrate im Elementbereich nach dem Ätzvorgang mit Beleuchtung durch ultraviolette Strahlen gemessen wurde, war die Planarisierungsrate in einer Sauerstoffatmosphäre im Vergleich mit der einer Argonatmosphäre hervorragend. Jedoch kann in der Argonatmosphäre ein ähnlicher Ätzeffekt erzielt werden.

Beim oben beschriebenen Vorgang scheint es, daß das Ätzen des Si-Substrats 1 nicht von der Ozonbildung aus in der wäßrigen Lösung vorhandenem Sauerstoff aufgrund der ultravioletten Strahlen herrühren könnte, sondern von der Anodenauflösung von Si, hervorgerufen von durch Lichtanregung des Siliziums erzeugten Trägern. Als eine Folge ist es vorzuziehen, eine Lichtquelle zu verwenden, deren Leistung so hoch wie möglich ist. Wenn die wäßrige Lösung 2 auf das Substrat 1 aufgebracht wird, muß eine Lösung verwendet werden, die den Siliziumoxidfilm ätzen kann. Es ist jedoch vorzuziehen, daß die Ätzgeschwindigkeit des Siliziumoxidfilms bei der Beleuchtung mit ultravioletten Strahlen ungefähr die gleiche wie die von Silizium ist, wie in der untenstehenden Tabelle 1 aufgelistet. Demzufolge wurde bei diesem Verfahren 0,05% fluorwasserstoffsäure wäßrige Lösung als Chemikalie verwendet. Ohne darauf beschränkt zu sein, ist es jedoch auch möglich, wäßrige Fluorwasserstoffammoniumlösung oder Hexafluorokieselsäure zu verwenden. In diesem Fall ist es möglich, wenn der pH-Wert oder die Konzentration geeignet

eingestellt sind, den gleichen Effekt zu erzielen wie im Fall der fluorwasserstoffsäuren wäßrigen Lösung (wäßrigen Flußsäurelösung).

Tabelle 1
(Ätzgeschwindigkeit von Si und SiO₂)

HF-Konzentration der Lösung	Si	SiO ₂	Verhältnis (Si/SiO ₂)
0,05 % HF	0,3 nm/min	0,2 nm/min	1,5
0,5 % HF	1,0 nm/min	5,0 nm/min	0,2

Natürlich können unterschiedliche Verfahren zum Aufbringen einer Chemikalie auf das Substrat unter Beleuchtung mit ultravioletten Strahlen verwendet werden, wie beispielsweise: Das Substrat wird in ein flaches Gefäß getaucht; die Flüssigkeit wird der Beleuchtung mit ultravioletten Strahlen ausgesetzt gehalten; das Substrat wird rotiert; etc.

Weiter kann als Mittel zum Ätzen von SiO₂ (Siliziumoxidfilm) und Si (Substrat) bei Beleuchtung mit ultravioletten Strahlen das Verfahren unter Verwendung der Fluorwasserstoffsäure (eine gemischte wäßrige Lösung von HF und HNO₃) verwendet werden. In dem Fall, bei dem die Fluorwasserstoffsäure verwendet wird, zeigten die Experimente des Erfinders an, daß die Planarisierungsrate sich verschlechterte und die Steuerbarkeit eines Ätzens sich ebenso verschlechterte. Im Gegensatz dazu konnte im Falle des Verfahrens, das den HF und die ultravioletten Strahlen gemäß der vorliegenden Erfindung, wie oben beschrieben, verwendet, das Ätzen von zumindest Silizium ausreichend durch An/Ausschalten der Lichtquelle von ultravioletten Strahlen oder durch ein Abschotten der Lichtquelle gesteuert werden.

Zusätzlich kann die Ungleichmäßigkeit des Ätzens durch ein Drehen des Substrats verringert werden.

Da das Substrat mit ultravioletten Strahlen in Kontakt mit der F-enthaltenen wäßrigen Lösung, wie beispielsweise Fluorwasserstoffsäure (auf die gleiche Weise, wie dies beim Verfahren des Standes der Technik der Fall war) beleuchtet wird, ist es möglich, den Oxidfilm und das Substrat mit äquivalenter Ätzgeschwindigkeit mit hervorragender Steuerbarkeit zu ätzen, mit dem Ergebnis, daß der Oxidfilm geätzt werden kann, ohne die Planarität des Siliziumsubstrats zu verschlechtern. Daher, wenn das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung angewendet wird, nachdem die Elemente getrennt wurden, in Übereinstimmung mit dem LOCOS-Verfahren, jedoch unmittelbar, bevor der Gateoxidfilm gebildet wird (als Vorverarbeitung), ist es möglich, zu verhindern, daß die Eckenabschnitte am Feldoxidfilm aufgrund des Über-Ätzens des Feldoxidfilms ausgebildet werden, und dadurch wird es möglich, ein Ausdünnen des Gateoxidfilms dort zu unterdrücken.

Das Wesentliche eines weiteren Gesichtspunkts kann wie folgt zusammengefaßt werden: Eine wäßrige Lösung wird auf den Halbleiterwafer aufgetragen; und ultraviolette Strahlen werden auf den Halbleiterwafer unter diesen Bedingungen ausgesendet, um den Halbleiterwafer zu ätzen. Weiter werden metallische Verunreinigungen auf der äußersten Oberfläche des Halbleiterwafers analysiert, indem die saure wäßrige Lösung analysiert wird, die für den oben erwähnten Ätzprozeß verwendet wird.

Dieser Gesichtspunkt wird im folgenden mit Bezug auf die Fig. 5 bis 18 beschrieben. Weiter wird das Verfahren dieses Gesichtspunkts unterhalb mit Bezug auf die Fig. 9 bis 14 beschrieben.

Eine Vorrichtung für die Bewertung der Analyse ist in Fig. 10 gezeigt. In der Zeichnung umfaßt die Vorrichtung ein gefäßförmiges Vorrichtungsgehäuse 53, das sich nach oben hin öffnet. Innerhalb dieses Gehäuses 53 ist eine innere Kammer 54 im schwebenden Zustand bereitgestellt. Weiter ist innerhalb dieser inneren Kammer 54 eine Waferstufe 12 bereitgestellt, um einen Halbleiterwafer 51 drehbar zu tragen. Weiter ist eine Düse 56 auf dem oberen Abschnitt der inneren Wand der inneren Kammer 54 bereitgestellt. Eine Chemikalie und reines (entmineralisiertes) Wasser wird durch diese Düse 56 selektiv auf den Wafer 51 gesprüht. Daher baut sich die durch die Düse 56 gesprühte Chemikalie 57 auf der Oberfläche des Wafers auf, wie in Fig. 10 gezeigt. Weiter ist das Gehäuse 53 durch einen oberen Deckel 58 bedeckt. Auf der unteren Oberfläche des oberen Deckels 58 ist ein Saphierfenster 59 gebildet, in dem eine Niederdruckquecksilberlampe 55 angebracht ist, die von dem oberen Deckel 58 herabhängt.

Genauer gesagt, ist der Halbleiterwafer 51 an der Stufe 52 fixiert, die drehbar ist, und in vertikaler Richtung beweglich ist, so daß sie der Niederdruckquecksilberlampe 55 durch das Saphirfenster 59 gegenübersteht. Das Gehäuse 53 ist aus PTFE ausgebildet, und die innere Kammer 54 ist aus Quarz ausgebildet. Die innere Kammer 54 ist in das Gehäuse 53 so eingebracht, daß sie einen luftdichten Raum zwischen der inneren Kammer 54 und dem Saphirfenster 59 bildet. Eine Chemikalie oder reines Wasser wird auf den Halbleiterwafer 51 durch die fixierte Jet-Düse für eine Chemikalie/reines Wasser 56 über ein Schaltventil (nicht gezeigt) auf den Halbleiterwafer 51 gesprüht. Die auf den Halbleiterwafer 51 gesprühte Chemikalie oder reines Wasser kann durch dessen Oberflächenspannung auf der Oberfläche des Halbleiterwafers 51 so gehalten werden, wie durch 57 in Fig. 10 gezeigt.

Weiter können die atmosphärischen Bestandteile der Kammer der Vorrichtung auf beliebige erwünschte Komponenten eingestellt werden, durch eine grobe Evakuierung mit einer Vakuumpumpe und durch ein Einbringen von Gas in die Kammer.

In Experimenten wurde ein unter Verwendung eines Oxidfilms gemusterter Halbleiterwafer 51 in Übereinstimmung mit einer wie in Fig. 9 gezeigten Sequenz verarbeitet. Detaillierter gesagt, wurde, nachdem der Wafer 51 in die Kammer (in Schritt S11) gebracht worden ist, das Gas innerhalb der Kammer durch Ar-Gas (in Schritt S12) ersetzt. Danach wurde der natürliche Oxidfilm, der auf dem freiliegenden Abschnitt des Si ausgebildet ist, unter Verwendung von 0,5% (verdünnter) HF (in Schritt S13) entfernt, und dann wurde der Wafer 51 einmal getrocknet. Danach wurde 35% HCL (Salzsäure) auf den Wafer 51 (in Schritt S14) aufgebracht, und ultraviolette Strahlen wurden für 30 Minuten auf den Wafer 51 ausgesendet (in Schritt S15). Als eine Folge wurde, wie in den Fig. 15(A) und (B) gezeigt, ein Unterschied eines Höhenniveaus von ungefähr 15 nm Tiefe beobachtet. Diese Graphen zeigen, daß der Oxidfilm während des oben erwähnten Prozesses kaum weggeätzt wurde. Weiter zeigen die Fig. 15(A) und (B), daß die Rauheit vor und nach einem Ätzen gleichwertig ist. Insbesondere, wenn die Kammeratmosphäre O_2 war, war die Rauheit vergleichsweise hervorragend, wie in Fig. 16 gezeigt.

Im Falle des Wafers, der bei hoher Temperatur verarbeitet wird (z.B. insbesondere ein Epitaxialwafer oder Wasserstoff getemperter Wafer) wird kein Oxidfilm auf dessen Oberfläche existieren. Es war daher bekannt, daß Metall auf der Oberfläche des Wafers abgelagert ist, wenn eine Chemikalie darauf aufgebracht wird. Mit anderen Worten bestehen metallische Verunreinigungen hoher Konzentration in der Umgebung der Oberfläche als eine aktive Vorrichtungsschicht. Im Falle des oben beschriebenen Halbleiterwafers ist die

Verarbeitung gemäß dem dritten Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung (später beschrieben) effektiv; d.h. es ist möglich, eine mit hoher Konzentration getrennte Verunreinigungsschicht zu entfernen und abzuwaschen, ohne die Planarität zu verschlechtern. Weiter ist der dritte Gesichtspunkt effektiv, um Partikel zu entfernen, wie in Fig. 17 gezeigt.

Im Falle eines Ätzens unter der Verwendung von HCL wurde ein Ätzeffekt unter Verwendung von 7% HCL kaum erwartet. Daher ist die Verwendung von HF vorzuziehen, wenn das selektive Ätzen zwischen dem Oxidfilm und dem rohen Silizium nicht wichtig ist.

Weiter wurde in Schritt S14 von Fig. 9 zum Vergleich 0,5% HF oder 0,05% HF (anstatt HCL) auf die oben erwähnte gemusterte Probe aufgebracht. Mit anderen Worten wurde der im Schritt S11 transportierte Halbleiterwafer 51, wie im Falle der Fig. 9, unter Verwendung von HF anstatt von HCL verarbeitet. Bei dieser Vergleichsverarbeitung ist das Verarbeiten (3) (im Schritt S13 in Fig. 9 gezeigt) unnötig. Beim Ätzen unter Aufbringen von 0,5% HF wurde ein Oxidfilmmuster einer Dicke von 100 nm durch die Beleuchtungsverarbeitung mit ultravioletten Strahlen über 20 Minuten vollständig weggeätzt. Im Falle eines dickeren Oxidfilms ist es daher vom Standpunkt der Ätzgeschwindigkeit effektiv, die 0,5% HF zu verwenden. Im Falle, bei dem 0,05% HF angewendet wurde, blieb ein dicker Oxidfilm über, der nicht weggeätzt war. Weiter ist es möglich, die Ätzselektivität zwischen dem Oxidfilm und Silizium zu verbessern, sogar wenn die HF-Konzentration um die Hälfte reduziert wird, da die Ätzrate ungefähr ein Halb. ist.

Selbstverständlich kann im Falle des Wafers ohne Oxidfilmmuster eine höhere Ätzgeschwindigkeit erzielt werden, wenn HF höherer Konzentration auf den Wafer aufgebracht wird

und die ultravioletten Strahlen darauf ausgesendet werden. Weiter können die an der Waferoberfläche anhaftenden Partikel durch die Lift-Off-Verarbeitung von der Waferoberfläche entfernt werden. Als ein Ergebnis wurde beobachtet, daß die Anzahl von auf der Waferoberfläche anhaftenden Partikeln reduziert war. Der verarbeitete Wafer hat eine wasserabweisende (hydrophobe) Eigenschaft, so daß der Zustand Waferoberfläche so ist, daß Partikel leicht daran anhaften. wenn der Wafer durch Anwendung von reinem Wasser und Beleuchtung mit ultravioletten Strahlen oder Ozonoxidation verarbeitet wird, kontinuierlich nach der HF-Anwendung und der Beleuchtung mit ultravioletten Strahlen, ist es jedoch möglich, das Anhaften von Partikeln auf der Waferoberfläche sowie metallische Verunreinigungen zu unterdrücken.

In diesem Zusammenhang war bei dem oben erwähnten Verfahren die Niederdruckquecksilberlampe 55 eine Wirbellampe mit einem Durchmesser von 150 mm und einer Leistung von 80 mW/cm^2 . Wenn jedoch eine Lichtquelle mit einer höheren Leistung oder einer kürzeren Wellenlänge verwendet wird, kann die Ätzgeschwindigkeit weiter erhöht werden.

Fig. 11 zeigt eine Vorrichtung zum Analysieren der metallischen Verunreinigungen auf der Oberfläche des wie oben beschrieben verarbeiteten Wafers. In Fig. 11 umfaßt die Vorrichtung ein Paar von Gehäusen 72 und 75, um den Halbleiterwafer 71 festzuklemmen. An dem Gehäuse 75 ist ein weiteres Gehäuse 79 über ein Saphierfenster 76 befestigt. Die Innenseite des Gehäuses 79 kann durch N_2 oder Ar-Gas ersetzt werden. Eine Niederdruckquecksilberlampe 77 ist luftdicht innerhalb dieses Gehäuses 79 angeordnet. Eine Chemikalie und reines Wasser kann selektiv in einen Raum 73 geliefert werden, der zwischen dem Halbleiterwafer 71 und dem Saphierfenster 79 innerhalb des Gehäuses 75 ausgebildet ist,

so daß der Raum 73 damit gefüllt werden kann. Die Chemikalie oder das reine Wasser in diesem Raum 73 kann nach außen durch ein Abflußventil 78 abfließen.

Bei der wie oben aufgebauten Vorrichtung wurde der Wafer in Übereinstimmung mit der in Fig. 12 gezeigten Sequenz verarbeitet. Wenn der Wafer auf Grundlage einer chemischen Reaktion unter Verwendung von einer auf Fluorwasserstoff-Salpetersäure basierenden Chemikalie geätzt wurde, wie bereits mit Bezug auf das Verfahren des Standes der Technik ausgeführt wurde, resultierte die Ungleichmäßigkeit des Ätzens auf der Waferoberfläche aus einer Zeitverzögerung beim Liefern und/oder Abfließen der Chemikalie. Im Gegensatz dazu trat beim vorliegenden Verfahren, da die Ätzzeit durch An- oder Ausschalten der Lampe für ultraviolette Strahlen eingestellt werden kann, die Ungleichmäßigkeit des Ätzens nicht auf. Weiter ist es vorzuziehen, um metallische Verunreinigungen und auf der Waferoberfläche anhaftende Partikel vor einem Ätzen zu entfernen, den Wafer mittels ultravioletter Strahlenverarbeitung in einer Chemikalie oder unter Verwendung der Chemikalie des Standes der Technik (verdünnte HF-Verarbeitung im Schritt S13 in Fig. 9 gezeigt) zu waschen.

Der folgende Vorgang kann auch angewendet werden:

Ein SOI- (Silizium auf Isolator) Wafer wird als der Halbleiterwafer 51 oder 71 verwendet. Eine Si-Schicht auf dem SOI-Wafer wird durch HCL geätzt, und dann wird eine Oxidschicht unter der Si-Schicht mit HF geätzt.

Detaillierter gesagt umfaßt der SOI-Wafer das Si-Substrat (Basis) die Oxidschicht (Zwischenschicht) und die Si-Schicht (Oberflächenschicht). HCL wird auf die Si-Schicht aufgebracht, die mit ultravioletten Strahlen beleuchtet wird.

Die Si-Schicht wird mit HCL unter Beleuchtung mit ultravioletten Strahlen (erster Verarbeitungsprozeß) geätzt. Überschüssige Flüssigkeit nach dem Ätzen wird aufgefangen und analysiert.

Dann wird zum Ätzen HF auf die Oxidschicht aufgebracht (zweiter Ätzprozeß). Überschüssige Flüssigkeit vom zweiten Ätzprozeß wird aufgefangen und analysiert.

Die Oxidschicht wird im ersten Ätzprozeß mit HCL nicht geätzt, sondern nur mit dem HF im zweiten Ätzprozeß.

Beim oben erwähnten Verfahren, obwohl HCL und HF als die Chemikalien verwendet wurden, ist die dorthin einzubringende Menge von Chemikalien jeweilig klein, da die Chemikalien in den luftdichten Raum 73 eingebracht werden. Weiter, da unter Verwendung einer verdünnten Chemikalie (z.B. 0,05% HF) ein exzellenter Ätzeffekt erzielt werden kann, ist das Ätzen bezüglich einer Änderung der Reinheit der Chemikalie selbst nicht anfällig.

Weiter ist es in dem Fall, bei dem Elektroden bereitgestellt werden, um eine Spannung über dem Halbleiterwafer durch die innerhalb des Raums 73 eingebrachte Chemikalie während der Beleuchtung mit ultravioletten Strahlen anzulegen, möglich, die Ätzgeschwindigkeit weiter zu verbessern.

Hier können die für den oben erwähnten Ätzprozeß verwendeten Chemikalien quantitativ oder qualitativ analysiert werden, in Übereinstimmung mit AAS (Atomadsorptionsspektroskopie) oder ICP-MS (induktionsgekoppelte Plasmamassenspektroskopie), nachdem die Chemikalien zum Erwärmen und Anreichern in einen Teflonbecher eingebracht worden sind. Selbstverständlich ist die Anreicherung nicht nötig, wenn eine kleine Menge von Chemikalien für das Ätzen verwendet wird, und ein Erwärmen

ist für eine Anreicherung ebenso unnötig. Weiter kann die Chemikalie angereichert werden, indem die Chemikalien zum Verdunsten und dabei für eine Trockenverfestigung auf den Wafer mit hydrophober Eigenschaft (beispielsweise mittels verdünnter HF verarbeitet) aufgetropft werden. Im Falle des Ätzmittels des Standes der Technik war eine spezielle Verarbeitung erforderlich, da der Wafer während einer Verdampfung und Trockenverfestigung des Ätzmittels aufgelöst wird. Beim vorliegenden Verfahren kann jedoch die Ätzchemikalie einfach und direkt quantitativ und qualitativ mit hoher Sensitivität analysiert werden, da die durch Verdampfung, Trocknung und Verfestigung auf der Waferoberfläche erhaltene Probe, analysiert werden kann, so wie sie ist, in Übereinstimmung mit einer Totalreflektions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TRXRF). Fig. 18 zeigt zum Vergleich die in Übereinstimmung mit dem Analyseverfahren des Standes der Technik und dem Analyseverfahren der Erfindung erhaltenen metallischen Verunreinigungskonzentrationen. Im Falle des Analyseverfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung kann die Auflösungsleistung insbesondere an der äußersten Oberflächenschicht des Halbleiterwafers verbessert werden. Zusätzlich, da das erfindungsgemäße Verfahren bezüglich einer Änderung der Reinheit der Chemikalie nicht anfällig ist, kann eine hochsensitive Analyse beim Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung erzielt werden.

Der Ätzmechanismus von Silizium unter Verwendung der ultravioletten Strahlen und der sauren wäßrigen Lösung, wie oben beschrieben, kann von der Reaktion zwischen Silizium und negativen Ionen (Anionen) (in der sauren wäßrigen Lösung vorhanden und durch ultraviolette Strahlen angeregt) und einem Beitrag der Träger im Silizium (durch die Beleuchtung mit ultravioletten Strahlen angeregt) zur oben erwähnten Reaktion herrühren. Reines Wasser wird durch ultraviolette Strahlen ($> 184,9$ nm), die von der

Niederdruckquecksilberlampe ausgesendet werden, nicht zerlegt. Die Chemikalien, die für die Verarbeitung gemäß des vorliegenden Verfahrens verwendet werden, waren HCL und HF. Da jedoch die Ätzleistung von oxidierender Säure, wie beispielsweise H_2O_2 oder HNO_3 nicht hoch ist, tritt, wenn H_2O_2 oder HNO_3 zum HCL oder HF hinzugefügt wird, z.B. die von der fotochemischen Reaktion verschiedene Siliziumätzreaktion auf, mit dem Ergebnis, daß dieses Hinzufügen zu HCL und HF nicht vorzuziehen ist, da die Ätzsteuerbarkeit sich verschlechtert. Auf der anderen Seite ist es jedoch offensichtlich, daß ein ähnlicher Ätzeffekt erwartet werden kann, solange die nicht-oxidierende Säure außer HCL und HF verwendet wird.

In Übereinstimmung mit dem oben beschriebenen vorliegenden Verfahren, da der Halbleiterwafer unter Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen geätzt wird, unter der Bedingung, daß der Wafer in eine saure wäßrige Lösung getaucht wird oder die saure wäßrige Lösung auf den Wafer aufgebracht wird, ist es möglich, sowohl metallische Verunreinigung als auch Partikel zu entfernen, die beide zur gleichen Zeit an der Waferoberfläche anhaften, ohne die Oberflächenrauheit des Wafers zu verschlechtern. Im Verfahren des Standes der Technik können sowohl die metallische Verunreinigung und die Partikel gleichzeitig nur entfernt werden, wenn zwei oder mehr Waschverfahren miteinander kombiniert werden. Weiter ist es gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung möglich, die Verunreinigungselemente mit hoher Präzision zu analysieren, die in der äußersten Oberflächenschicht des Halbleiterwafers vorhanden sind, indem die für ein Ätzen verwendete saure wäßrige Lösung angereichert wird und weiter analysiert wird, wie dies im Einzelfall notwendig ist.

Weiter kann in einem Fall, in dem ein Ätzen in einem großen Ausmaß wie im oben erwähnten Fall nicht erforderlich ist, das folgende Verfahren angewendet werden.

Dieses Verfahren kann wie folgt zusammengefaßt werden:
Nachdem der auf der Oberfläche des Halbleitersubstrats gebildete Oxidfilm unter Verwendung einer fluorenthaltenden wäßrigen Lösung oder eines fluorenthaltenden Gases entfernt worden ist, wird durchgehend Wasser auf die Oberfläche des Halbleitersubstrats aufgebracht. Weiter wird das Substrat durch das auf die Oberfläche des Halbleitersubstrats aufgebrachte reine Wasser mit ultravioletten Strahlen beleuchtet.

Dieses Verfahren wird unterhalb detaillierter mit Bezug auf die Fig. 5 bis 8 beschrieben. Fig. 5 zeigt ein Flußdiagramm der Abfolge dieses Verfahrens; Fig. 6 zeigt eine Vorrichtung, die für dieses Verfahren verwendet wird; Fig. 7 zeigt die Veränderung der Rauheit (R_a) in Abhängigkeit von der Beleuchtungszeit mit ultravioletten Strahlen; und Fig. 8 zeigt die Abhängigkeit von Veränderungen einer Ätztiefe und der Rauheit (R_a) von der HF-Konzentration (%).

Bei der in Fig. 6 gezeigten Vorrichtung ist eine Stufe 36 in einer luftdichten Kammer 7 bereitgestellt, um ein Halbleitersubstrat 35 mit reinem Wasser 34 drehbar auf der Oberfläche zu tragen. Durch eine Versorgungsdüse für Chemikalien 32 und eine Versorgungsdüse für reines Wasser 33, die jeweils an den Seitenoberflächen der Kammer 37 bereitgestellt sind, kann eine Chemikalie und reines Wasser in die Kammer 37 geliefert werden. Weiter ist eine Niederdruckquecksilberlampe (80 mW/cm^2) innerhalb der Kammer 37 angeordnet, so daß sie dem Substrat 35 gegenüberliegt.

Das Halbleitersubstrat wurde unter Verwendung der in Fig. 6 gezeigten Vorrichtung und in Übereinstimmung mit der in Fig. 5 gezeigten Abfolge geätzt.

Durch die Düse 32 wird auf die Oberfläche des Siliziumhalbleitersubstrats (im folgenden als Si-Wafer bezeichnet), das einen Durchmesser von 150 mm aufweist und auf der Stufe 36 befestigt ist, 0,5% Fluorwasserstoffsäure (HF) aufgebracht, um den natürlichen auf der Oberfläche des Si-Wafers 35 gebildeten Oxidfilm zu ätzen (im Schritt S1). Danach wird die Stufe 36 gedreht, um die HF durch eine Zentrifugalkraft zu entfernen, die durch ein Drehen der Stufe 36 erzeugt wird (in Schritt S2). Weiter wird durch die Düse 33 reines Wasser auf den Si-Wafer 35 aufgebracht, mit einer Flußrate von 0,21 l/min (in Schritt S3). In diesem Fall wird reines Wasser mit einer Dicke von ungefähr 2 bis 4 mm durch dessen Oberflächenspannung auf den Si-Wafer 35 aufgebracht. Weiter kann im Falle des Si-Wafers mit einem Durchmesser von 150 mm ungefähr 55 cc reines Wasser auf die Oberfläche des Si-Wafers aufgebracht werden. In diesem Fall war jedoch die Aufbringzeit des reinen Wassers gesteuert, so daß reines Wasser von 60 cc aufgebracht wurde, unter Berücksichtigung der Ungleichmäßigkeiten der Versorgung und Aufbringung von reinem Wasser. Weiter wurde in diesem Fall bestätigt, daß die Ätzgeschwindigkeit reduziert war, wenn die Menge des aufzubringenden Wassers groß war.

Unter der Bedingung, daß das reine Wasser auf den Si-Wafer 35 geliefert wurde, wurde der Si-Wafer für 10 min mit ultravioletten Strahlen beleuchtet (in Schritt S4). Danach wurde die Stufe 36 rotiert, um das reine Wasser von dem Si-Wafer zu entfernen (Schleudertrocknung) (in Schritt S5).

Eine Folge der oben erwähnten Verarbeitung wurde ein Ätzen von ungefähr 8 nm festgestellt. Weiter war die Oberflächenrauheit unter die gedrückt, die vor der Verarbeitung erhalten wurde. Weiter wurde ein Si-Wafer (auf den ein thermischer Oxidfilm mit einer Dicke von 100 nm aufgemustert war) verwendet, um die Ätztiefe zu überprüfen.

Der Oxidfilm blieb nach der Verarbeitung von 12 min (einschließlich des HF-Aufbringprozesses von 2 min) zurück, ohne geätzt zu sein.

Es war bekannt, daß die Ätzrate sich gemäß der Beleuchtungszeit mit ultravioletten Strahlen (wie in Fig. 7 gezeigt) und der HF-Konzentration (%) (wie in Fig. 8 gezeigt) verändert. Im Falle, daß ultraviolette Strahlen verwendet wurden, nachdem der natürliche Oxidfilm durch die 0,05% HF weggeätzt worden ist und weiter der Wafer durch fließendes Wasser für ungefähr 10 min gewaschen worden ist, war die Ätzrate auf 1/3 reduziert. Dies zeigt, daß das Ätzen von dem auf dem Si-anhaftenden F abhängt, da F durch ein Waschen leicht entfernt wird. Weiter kann ein Grund dafür, daß die Ätzgeschwindigkeit reduziert ist, wenn die aufzubringende Menge von reinem Wasser sich erhöht, darin liegen, daß das Austauschen einer Si-F-Bindung mit einer Si-OH-Bindung durch die Lieferung von neuem reinen Wasser gefördert werden kann.

Wenn der Si-Wafer beim oben beschriebenen Verfahren geätzt wird, ist es möglich, die Oberfläche des Si-Wafers 35 mit dem Oxidfilm als Maske selektiv zu ätzen, während die Planarität und die anfänglichen Bedingungen aufrechterhalten werden.

Weiter wurde beim oben erwähnten Verfahren, obwohl nichts besonderes hinsichtlich der Verarbeitungsatmosphäre beschrieben wurde, ein vorteilhaftes Ergebnis im Hinblick auf die Ätzrate und die Rauheit in einer O₂-Atmosphäre im Vergleich zu einer inerten Gas- (Ar oder N₂) Atmosphäre erzielt.

Weiter wurde in der obigen Beschreibung der Si-Wafer unter Verwendung von 0,5% HF wäßriger Lösung als HF-Anwendung (2 min) in Schritt S1 von Fig. 5 vorverarbeitet. Wenn jedoch 49% HF wäßrige Lösung verwendet wurde, erhöhte sich die

Ätzgeschwindigkeit und weiter war die Rauheit verbessert, wie in Fig. 8 gezeigt. Weiter wurden die gleichen hervorragenden Ergebnisse erzielt, wenn NH_4F anstatt von HF verwendet wurde.

Weiter kann der natürliche Oxidfilm des Si-Wafers unter Verwendung von HF-Dampf anstatt einer HF-Flüssigkeit entfernt werden. In diesem Fall wird vorzugsweise reines Wasser auf die Oberfläche des Si-Wafers aufgebracht, bevor das Muster des thermischen Oxidfilms vollständig weggeätzt worden ist. In dem wie oben beschriebenen Verfahren kann, falls die Dicke des thermischen Oxidfilms 100 nm ist, eine ausreichende Selektivität erzielt werden. Weiter, da F hoher Konzentration an der Oberfläche anhaftet, auf der der natürliche Oxidfilm aufgelöst worden ist, ist es möglich, ein Hochgeschwindigkeits-Si-Ätzen zu realisieren (wie in Fig. 8 gezeigt).

Weiter gibt es einen Fall, bei dem es erforderlich ist, zu verhindern, daß nach der Verarbeitung Partikel auf der Oberfläche des Wafers anhaften, indem die Waferoberfläche in eine hydrophile Oberfläche verändert wird. In solch einem Fall wird nach einer vorbestimmten Beleuchtungszeit mit ultravioletten Strahlen die Verarbeitung mit ultravioletten Strahlen unter Lieferung von reinem Wasser weiter fortgeführt, so daß es möglich ist, eine hydrophile Waferoberfläche zu erhalten, ohne die hydrophobe Waferoberfläche der Luft auszusetzen. Weiter ist es natürlich möglich, während der Beleuchtung mit ultravioletten Strahlen organische Substanzen von der Waferoberfläche zu entfernen.

Weiter werden die Si-Wafer in Hinblick auf einen Oxidfilmdurchbruch und TDDB bewertet. Als ein Ergebnis wurde eine Verbesserung des Nicht-Defektverhältnisses bestätigt, im Hinblick auf die wie oben beschrieben verarbeiteten Proben, unmittelbar vor der Gateoxidation.

Wie oben beschrieben, verläuft beim Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung, nach der Verarbeitung mit HF, ein Si-Ätzen nur auf der Siliziumoberfläche, an der F anhaftet, da der Si-Wafer mit den ultravioletten Strahlen beleuchtet wird, wobei kontinuierlich reines Wasser darauf aufgebracht wird, so daß der Si-Wafer selektiv gemäß dem Vorhandensein oder der Abwesenheit des Oxidfilms geätzt werden kann, während die Oberflächenrauheit verbessert wird. Zusätzlich können gleichzeitig metallische Verunreinigungen entfernt werden.

Ein weiterer Gesichtspunkt kann wie folgt zusammengefaßt werden: In Partikel pulverisiertes polykristallines Silizium wird in Wasser oder eine saure wäßrige Lösung getaucht, und der Si-Wafer wird mit den ultravioletten Strahlen beleuchtet, wobei die Flüssigkeit agitiert wird, um metallische Verunreinigungen in dem polykristallinen Silizium zu vermindern.

Das Prinzip dieses Gesichtspunktes ist wie folgt: Wenn der Wafer mit den ultravioletten Strahlen beleuchtet wird, werden Elektronen und Lochpaare in Polysilizium erzeugt. In diesem Fall liefern Metalle in dem polykristallinen Silizium Elektronen zu Löchern für eine Rekombination. Die Tatsache, daß Metall Elektronen emittiert, impliziert, daß das Metall selbst oxidiert wird, so daß das Metall im Wasser oder der sauren wäßrigen Lösung als Ionen aufgelöst wird. In der sauren wäßrigen Lösung aufgelöste Ionen werden durch das polykristalline Silizium nicht leicht reabsorbiert.

Das Verfahren dieses Gesichtspunktes wird im folgenden beschrieben.

Fig. 19 zeigt eine Vorrichtung, die für den dritten Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung verwendet wird. Das

Instrument umfaßt einen Tank 94, um polykristallines Silizium 91 und eine wäßrige Lösung 92 einzubringen, eine rotierbare Basis 95, um den Tank 94 zu befestigen, und Lampen für ultraviolette Strahlen 93, die um den Tank 94 angeordnet sind.

Das in den Tank 94 eingebrachte polykristalline Silizium wird effektiver, wenn der Durchmesser der Partikel vermindert wird, da die Oberflächenbereiche sich vergrößern. Bei diesem Verfahren wird polykristallines Silizium in Partikel pulverisiert, deren Durchmesser weniger als 5 mm ist. 5 kg des pulverisierten polykristallinen Siliziums 91 wird zusammen mit 20 kg der 1% sauren wäßrigen Lösung 93 in den Quarztank eingebracht. Das polykristalline Silizium 91 wird mit der Lampe für ultraviolette Strahlen 93 beleuchtet, indem die drehbare Basis 95 mit einer Geschwindigkeit von 60 r.p.m. gedreht wird. Die Wellenlängen der Niederdruckquecksilberlampe für ultraviolette Strahlen 93 weist Hauptspitzen bei 185,4 mm bzw. 253,7 mm auf. Insgesamt 10 Lampen für ultraviolette Strahlen 93 werden um und über dem Tank 94 angeordnet. Die Ausgabe von jeder Lampe ist 300 W. Unter diesen Bedingungen wird das polykristalline Silizium 91 für 30 min verarbeitet. Danach wird die saure wäßrige Lösung 92 abgeführt. Weiter wird das polykristalline Silizium 91 mit reinem Wasser gewaschen und weiter durch Trocknungsstickstoff getrocknet. Das so verarbeitete polykristalline Silizium 91 wird als Rohmaterial zum Wachsen eines monokristallinen Siliziums verwendet.

Das Verfahren dieses Gesichtspunkts wird unterhalb beschrieben. Fig. 20 zeigt eine Vorrichtung, die für das zweite Verfahren davon verwendet wird. Diese Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß eine Flüssigkeitslieferdüse 96 zum Liefern einer Flüssigkeit und ein Abflußanschluß 97 in einem flachen Tank 94A bereitgestellt sind. Weiter kann

reines Wasser und 0,5% saure wäßrige Lösung durch die Lieferdüse 96 getrennt geliefert werden. Auf die gleiche Weise wie im Falle des ersten Verfahrens wird das polykristalline Silizium 91 in den Tank 94A so gleichmäßig wie möglich eingebracht. Weiter wird zuerst 0,5% saure wäßrige Lösung für 3 min geliefert. Danach wird für 10 min reines Wasser zugeführt. In der Abfolge wird das polykristalline Silizium 91 mit den ultravioletten Strahlen unter Beleuchtung gehalten. Nachdem die oben erwähnte Sequenz dreimal wiederholt worden ist, wird die Versorgung mit Flüssigkeit gestoppt und das polykristalline Silizium 91 wird durch Trocknungsstickstoff getrocknet. Das so verarbeitete polykristalline Silizium 91 wird als Rohmaterial für ein Wachsen eines monokristallinen Siliziums verwendet.

Durch Verwendung dieses Gesichtspunkts der vorliegenden Erfindung ist es möglich, metallische Verunreinigungen im polykristallinen Silizium zu vermindern. Als ein Ergebnis können metallische Verunreinigungen in einem monokristallinen Siliziumwafer, der unter Verwendung des erfindungsgemäßen polykristallinen Siliziums als Rohmaterial hergestellt worden ist, im Vergleich zu einem monokristallinen Siliziumwafer, der unter Verwendung des polykristallinen Siliziums des Standes der Technik hergestellt worden ist, vermindert werden, wie unterhalb in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2

	Fe	Al
ERFINDUNG	3×10^{10} Atome/cm ³	5×10^{11} Atome/cm ³
STAND DER TECHNIK	4×10^4 Atome/cm ³	8×10^{10} Atome/cm ³

Die Tabelle 2 zeigt, daß in Übereinstimmung mit dem Verfahren gemäß dem dritten Gesichtspunktes der vorliegenden Erfindung

eine Wirkung dahingehend vorliegt, daß metallische Verunreinigungen im Halbleiterwafer vermindert sind.

Wie oben beschrieben, in Übereinstimmung mit dem ersten Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung, ist es möglich, zu verhindern, daß der Gateoxidfilm ausgedünnt wird, wenn dieses Verfahren angewendet wird, nachdem die Elemente in Übereinstimmung mit dem LOCOS-Verfahren getrennt worden sind, jedoch bevor der Gateoxidfilm gebildet ist, da der Oxidfilm und das Halbleitersubstrat mit ungefähr äquivalenter Ätzgeschwindigkeit geätzt werden können.

In Übereinstimmung mit einem weiteren Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung ist es möglich, metallische Verunreinigung und Partikel von der Oberfläche des Halbleiterwafers in einem einzigen Vorgang zu entfernen, ohne die Oberflächenrauheit des Halbleiterwafers zu verschlechtern.

Gemäß einem weiteren Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung, da die Verunreinigungen des polykristallinen Siliziums in einer wäßrigen Lösung als Ionen aufgelöst werden, können die Verunreinigungen des monokristallinen Siliziumwafers, der unter Verwendung des polykristallinen Siliziums als Rohmaterial hergestellt ist, vermindert werden.

EP 95 110 253.2

64 886 q4/st

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum Verarbeiten eines Siliziumsubstrats, welches umfaßt:

einen ersten Schritt, um einen Siliziumwafer (1; 35; 51) einer sauren wäßrigen Lösung (2) auszusetzen; und

einen zweiten Schritt, um den der sauren wäßrigen Lösung ausgesetzten Siliziumwafer mit ultravioletten Strahlen zu beleuchten, um den Siliziumwafer zu ätzen.
2. Das Verfahren zum Verarbeiten eines Siliziumsubstrats nach Anspruch 1, welches weiter vor dem ersten Schritt einen Schritt umfaßt, um einen Siliziumoxidfilm (12, 14), der auf einem Siliziumfreilegungsabschnitt ausgebildet ist, unter Verwendung von Fluorwasserstoffsäure in einer Argonatmosphäre zu ätzen.
3. Das Verfahren zum Verarbeiten eines Siliziumsubstrats nach einem der Ansprüche 1 und 2, wobei entweder eine Salzsäure, Fluorwasserstoffsäure oder eine gemischte Lösung aus beiden als die saure wäßrige Lösung (2) verwendet wird.
4. Das Verfahren zum Verarbeiten eines Siliziumsubstrats nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die ultravioletten Strahlen für ungefähr 30 min ausgesendet werden.

5. Das Verfahren zum Verarbeiten eines Siliziumsubstrats nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Siliziumwafer (1; 35; 51) in einer Sauerstoffgasatmosphäre geätzt wird.
6. Das Verfahren zum Verarbeiten eines Siliziumsubstrats nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Siliziumwafer (1; 35; 51) der sauren wäßrigen Lösung (2) ausgesetzt wird, indem die saure wäßrige Lösung auf die Oberfläche des Siliziumwafers aufgebracht wird.
7. Das Verfahren zum Verarbeiten eines Siliziumsubstrats nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der Siliziumwafer (1; 35; 51) der sauren wäßrigen Lösung (2) ausgesetzt wird, indem der Siliziumwafer in die wäßrige Lösung getaucht wird.
8. Das Verfahren zum Verarbeiten eines Siliziumsubstrats nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der Siliziumwafer (1; 35; 51) ein SOI-Wafer ist.

1/15

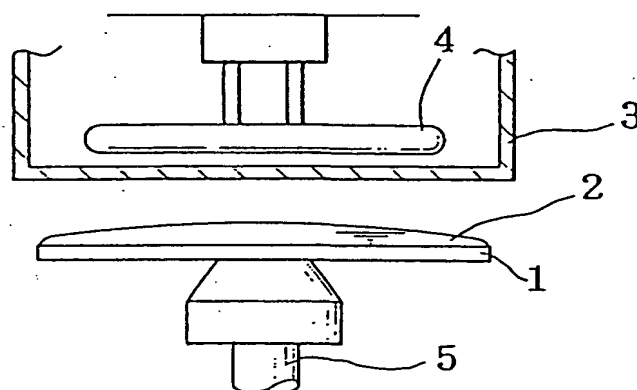
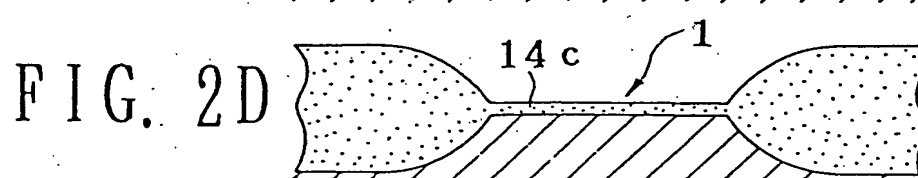
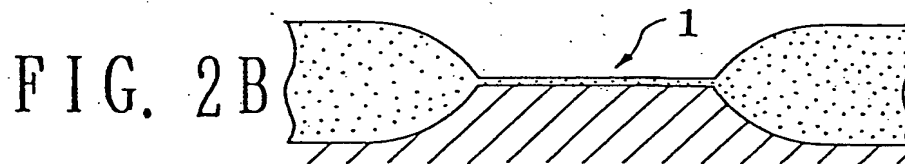
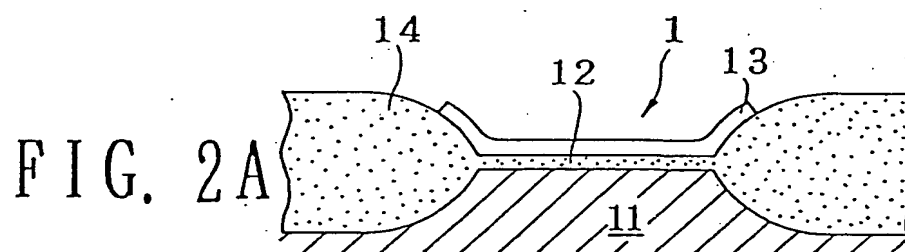


FIG. 1



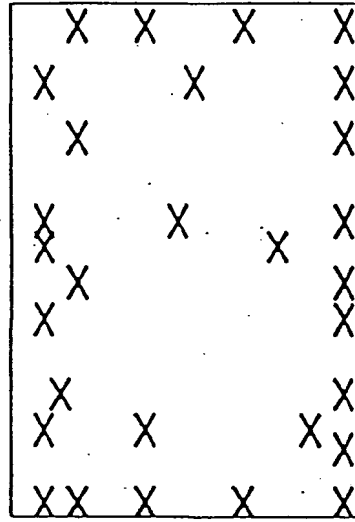


FIG. 3A

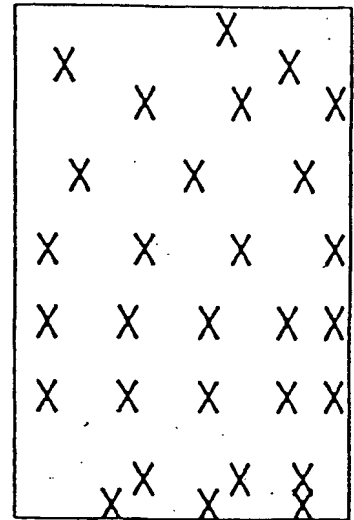
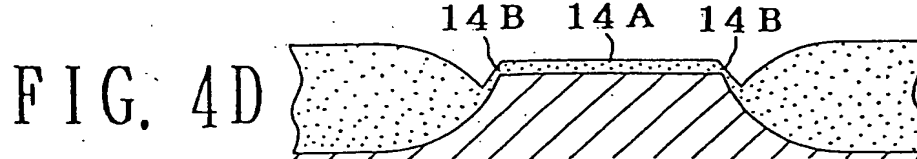
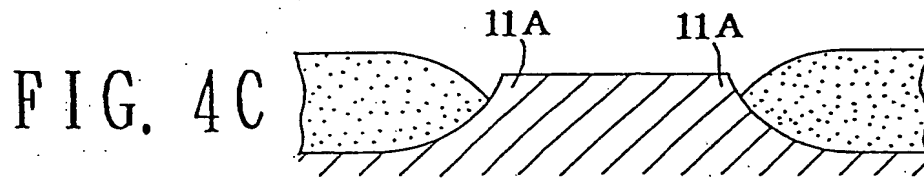
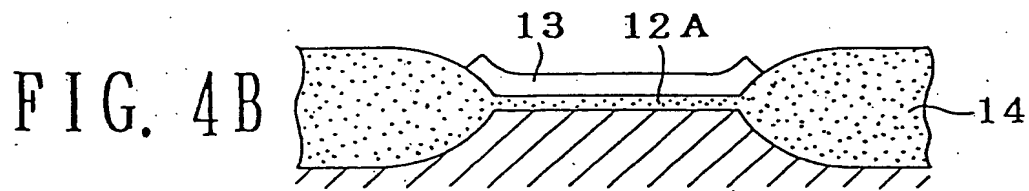
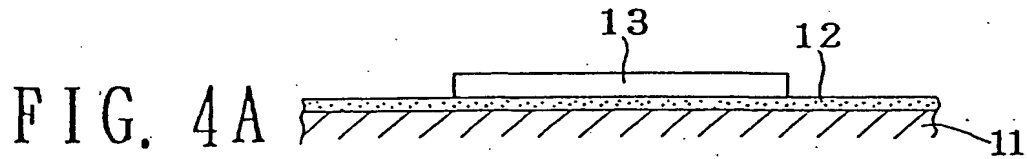


FIG. 3B



3/15

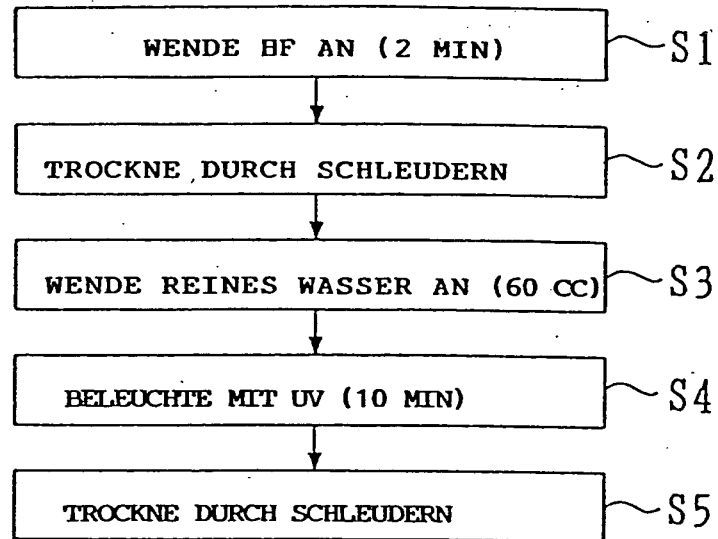


FIG. 5

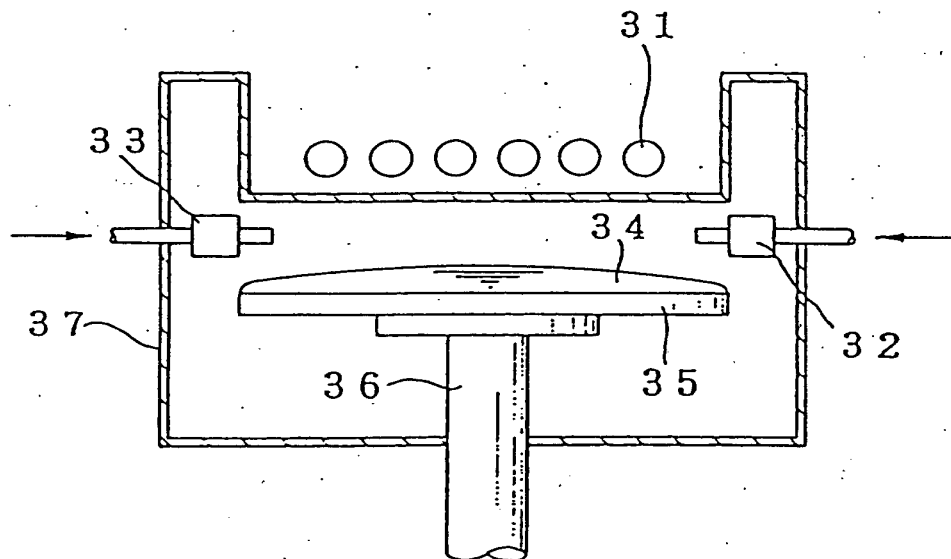


FIG. 6

4/15

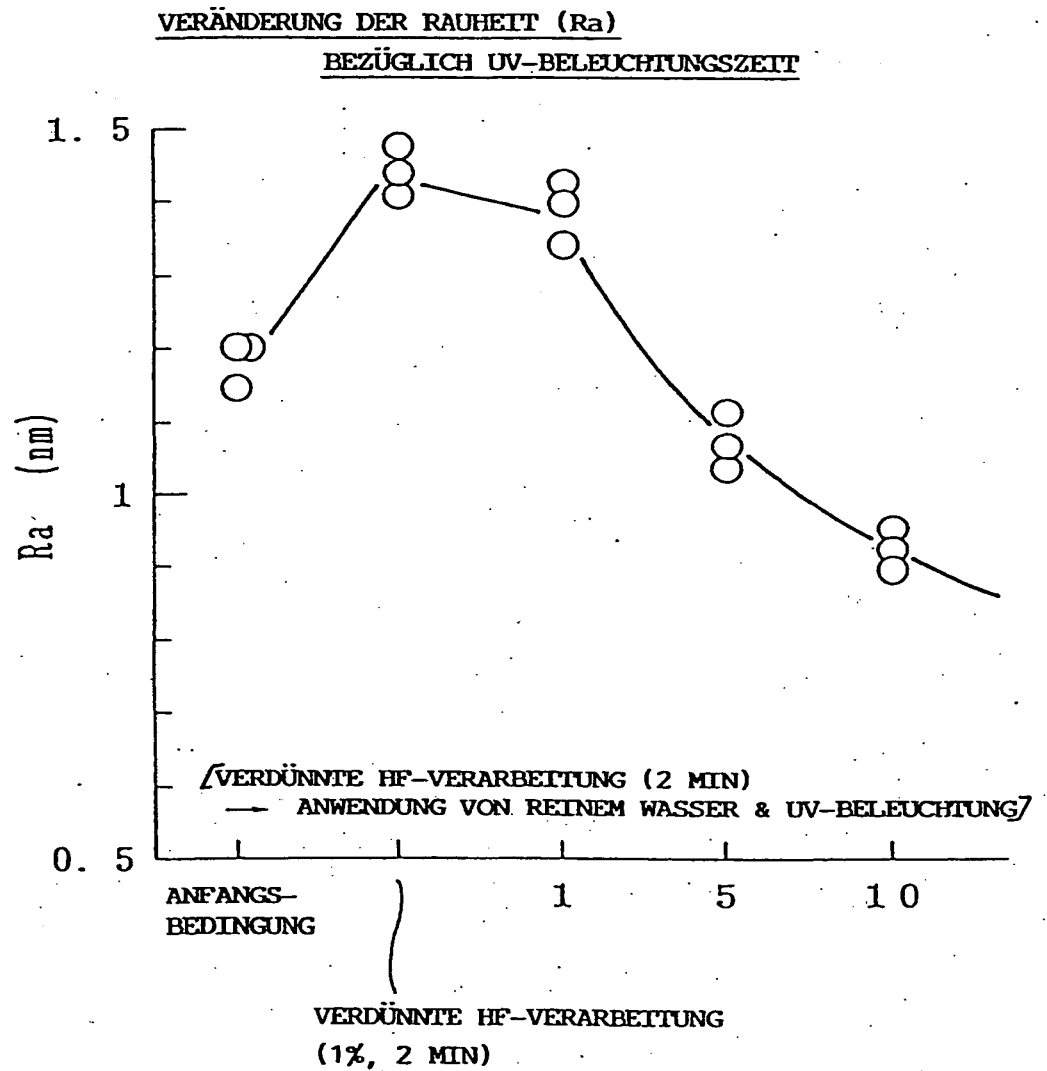


FIG. 7

15.09.99

5/15

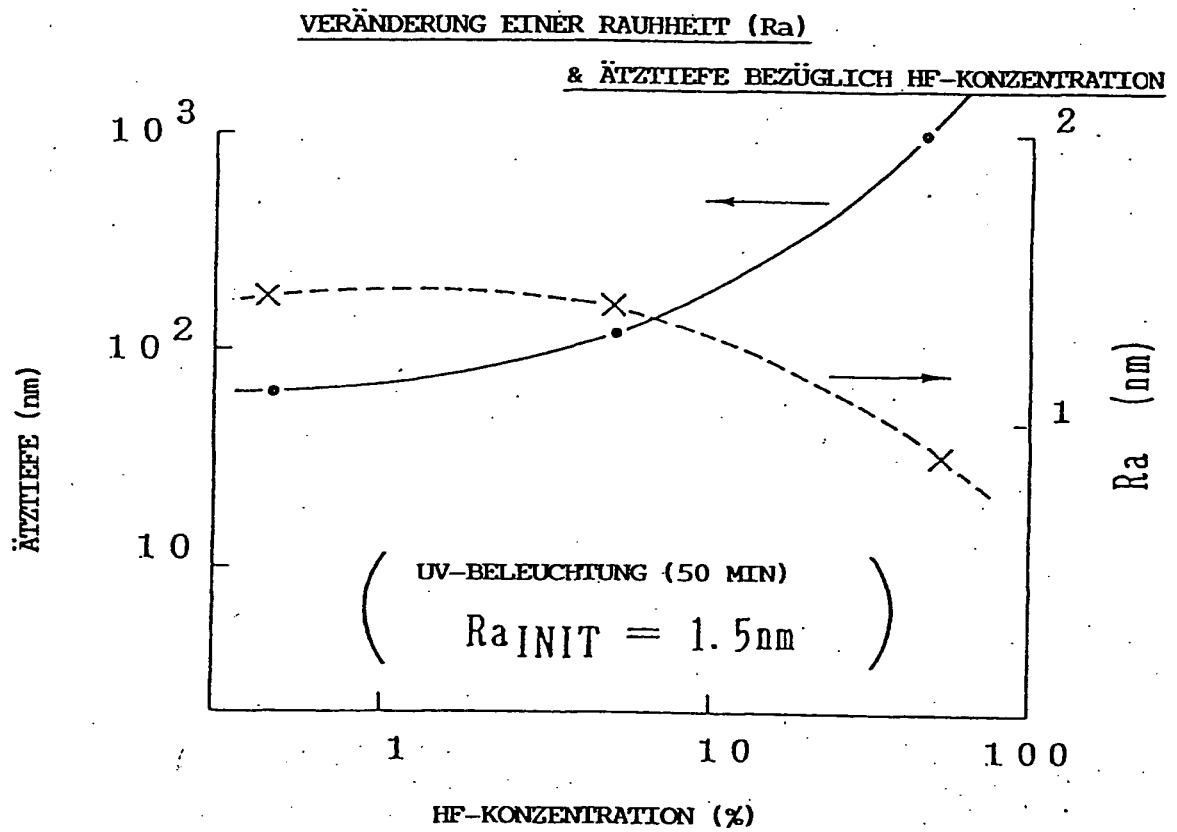


FIG. 8

6/15

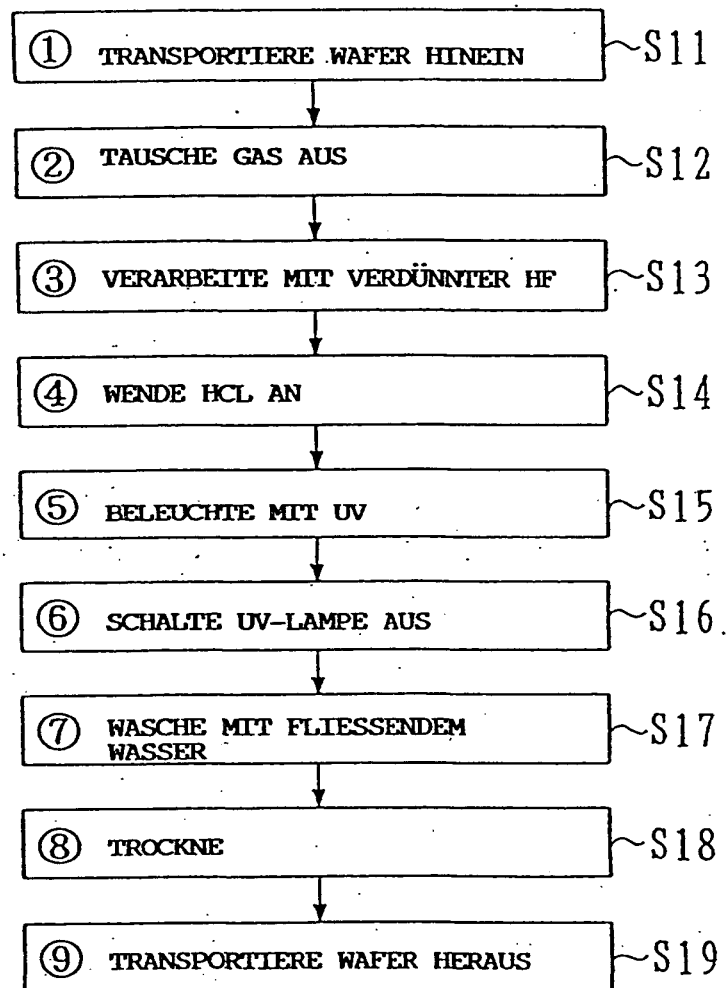


FIG. 9

7/15

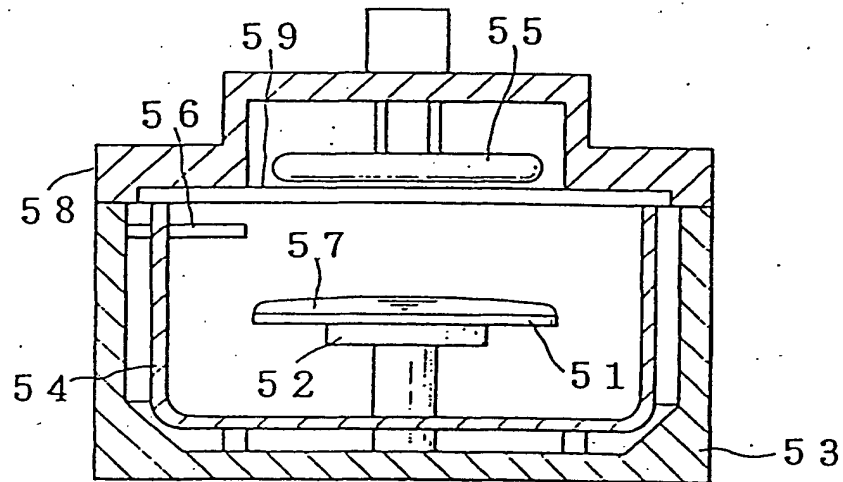


FIG. 10

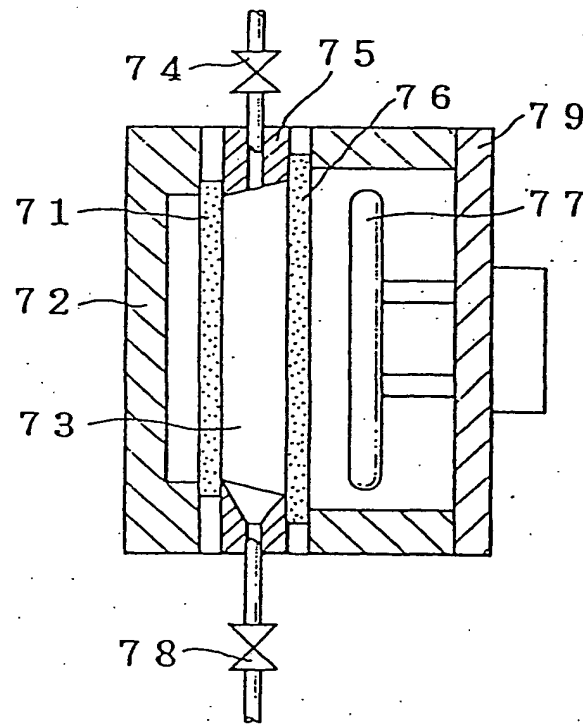


FIG. 11

8/15

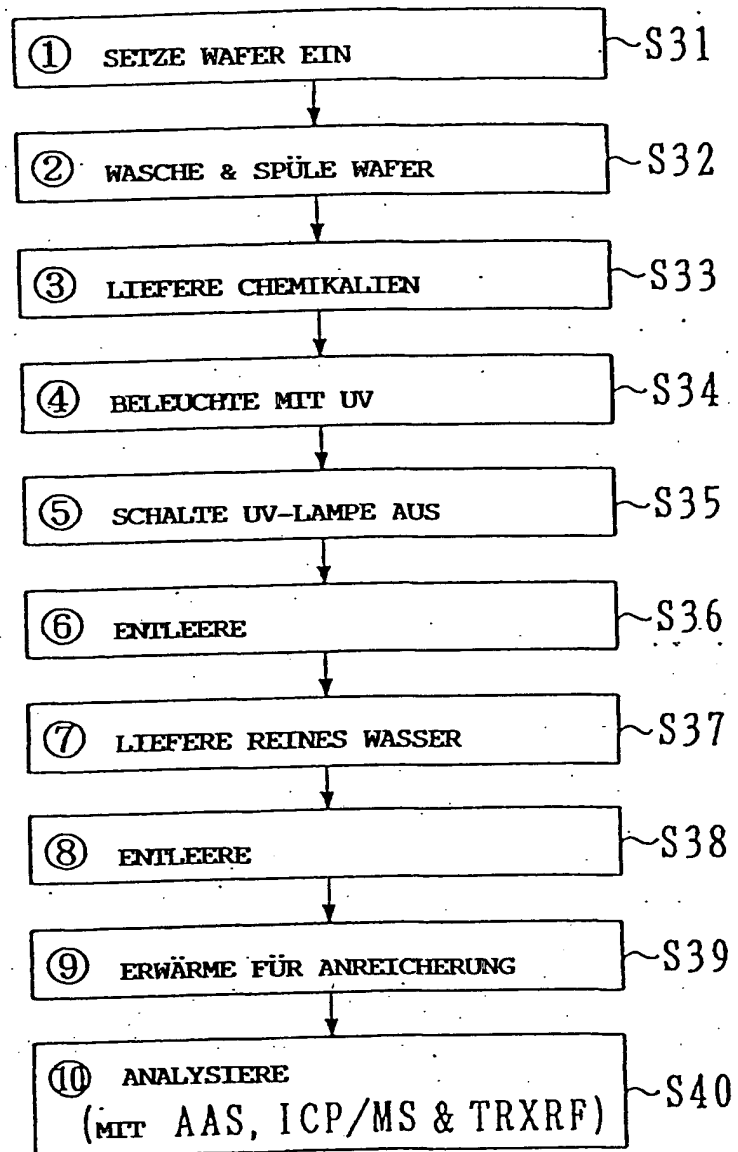


FIG. 12

15.09.99

9/15

ABHÄNGIGKEIT DES SI-ÄTZENS VON DER ZEIT
35% HCL-UV (Ar)

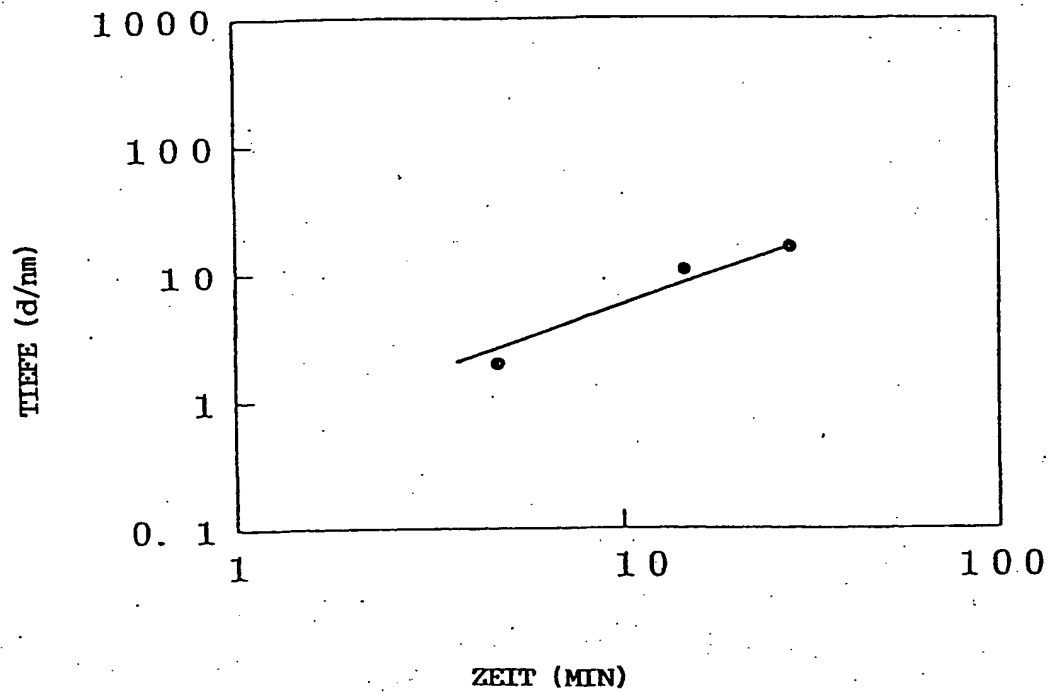


FIG. 13

15.09.99

10/15

ABHÄNGIGKEIT DES SI-ÄTZENS VON DER ZEIT

35% HCL-UV (Ar)

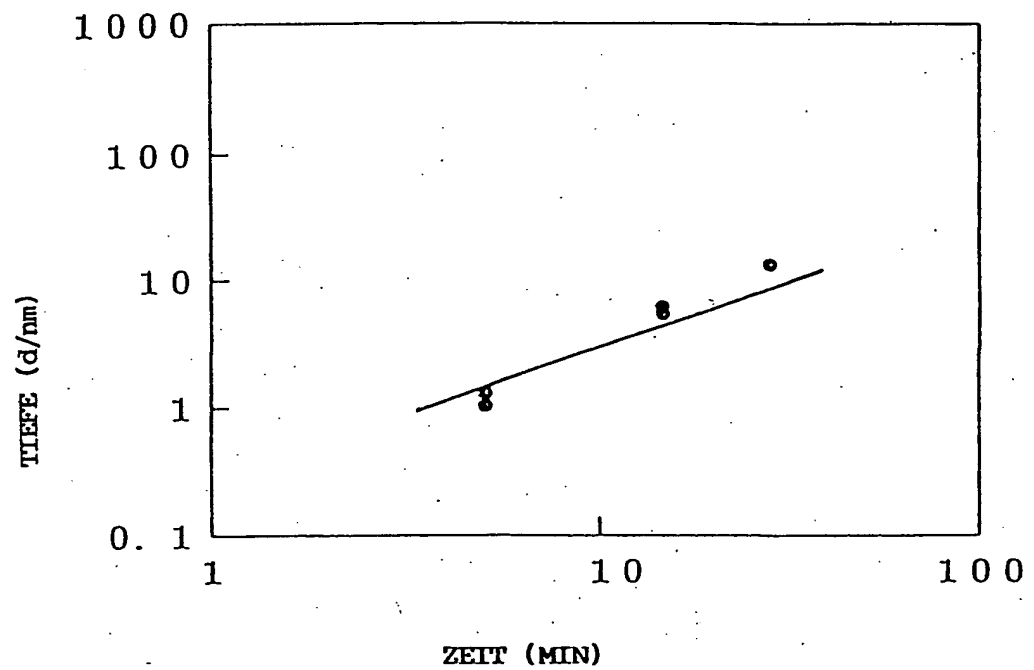


FIG. 14

15.09.99

11/15

FIG. 15A

LINKE SPUR

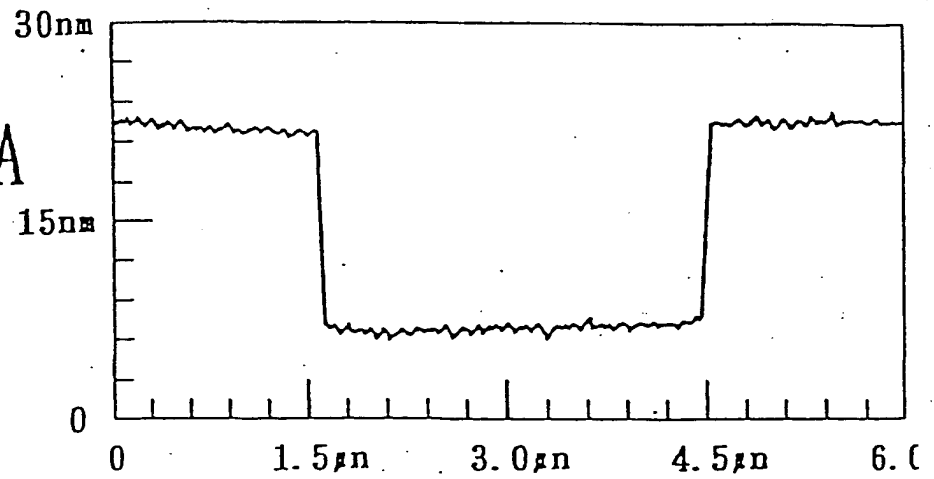
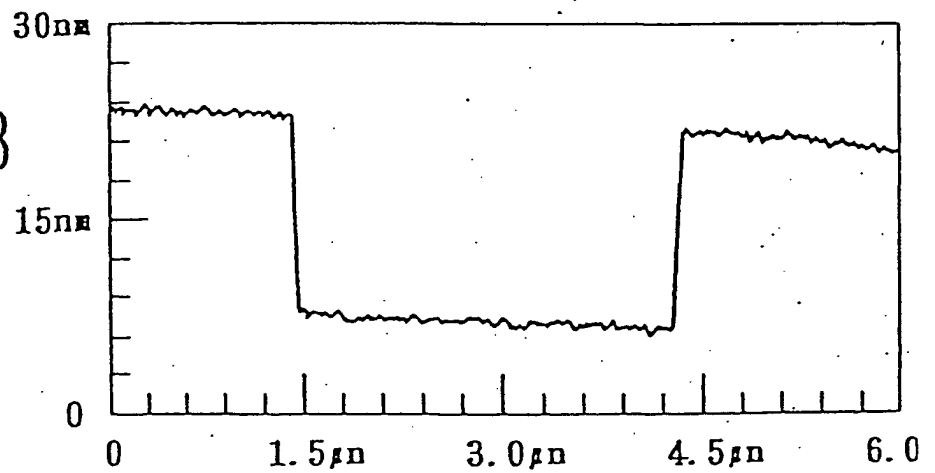


FIG. 15B

RECHTE SPUR



12 / 15

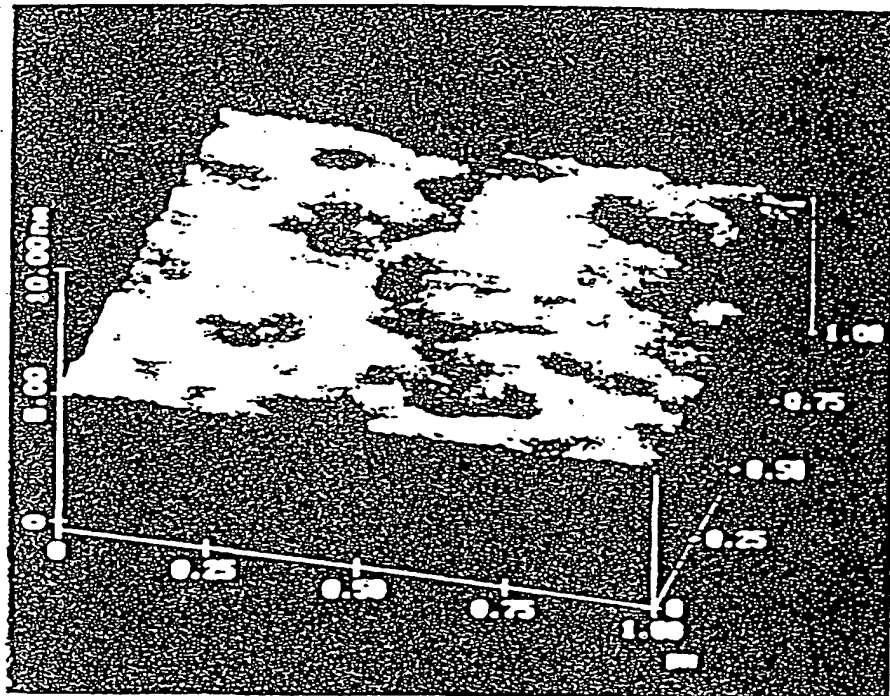


FIG. 16

15.09.99

13/15

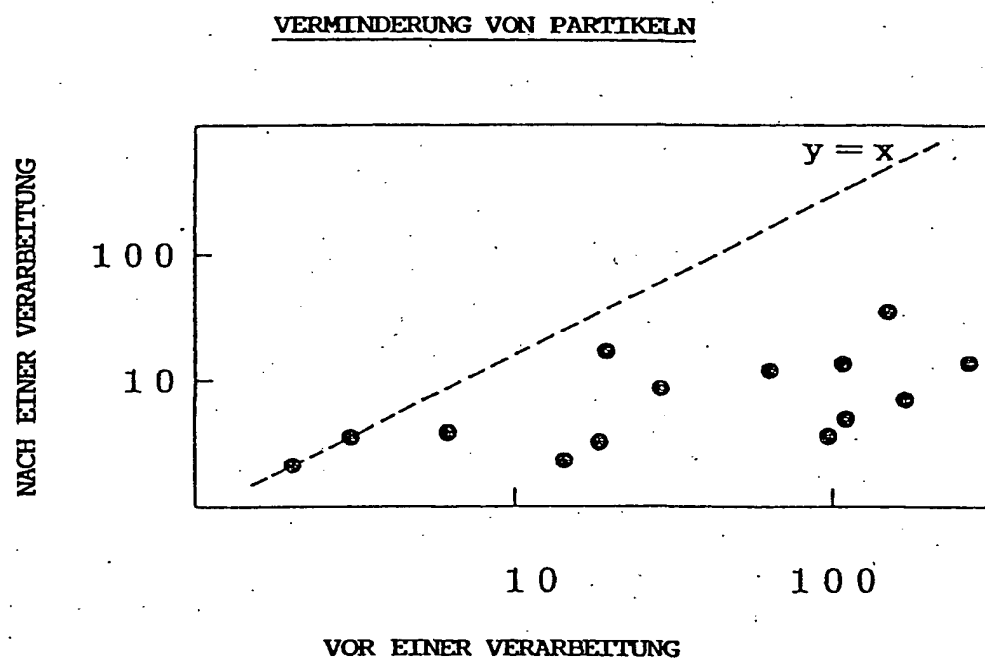


FIG. 17

15.09.99

14/15

VERGLEICH VON ANALYSIERTEN ERGEBNISSEN

ZWISCHEN STAND DER TECHNIK UND ERFINDUNG

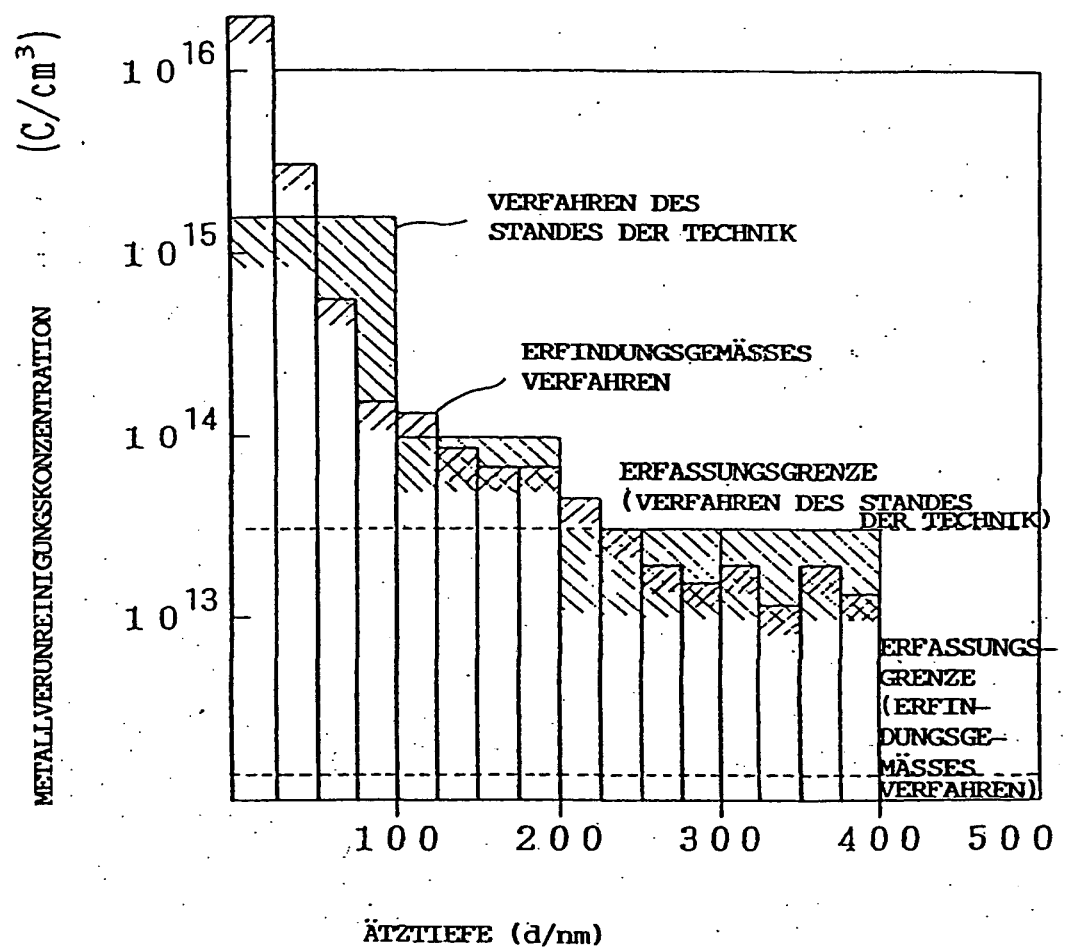


FIG. 18

15.09.99

15/15

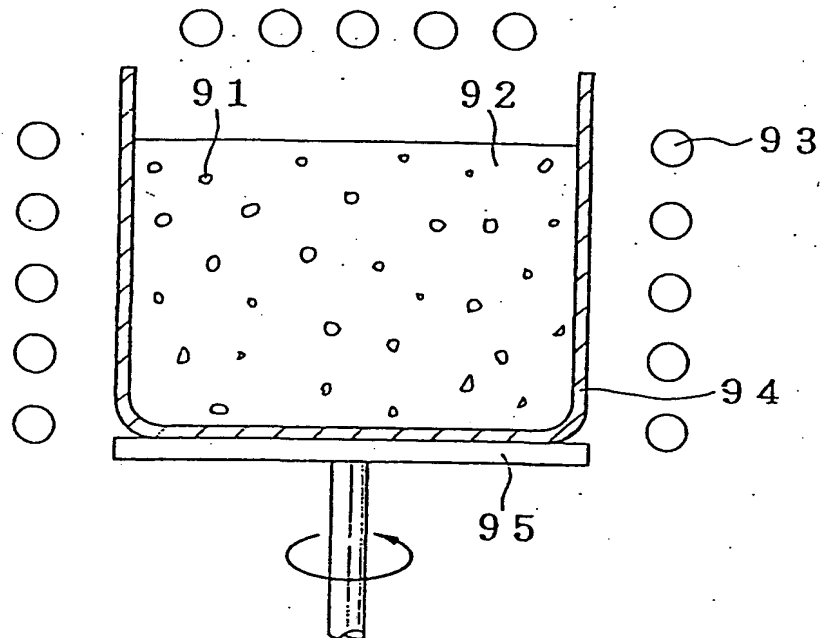


FIG. 19

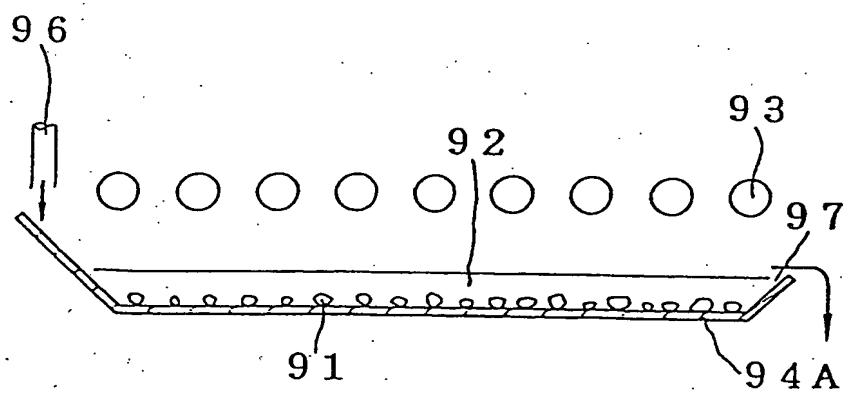


FIG. 20